

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: SISTEMA DE PROCESSOS QUÍMICOS E
INFORMÁTICA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BIODSORVENTES A PARTIR
DA IMOBILIZAÇÃO DA BIOMASSA *SARGASSUM SP* EM
MATRIZES CERÂMICAS PELO PROCESSO SOL-GEL**

AUTOR: JEFFERSON ARLEN FREITAS

ORIENTADOR: PROF. Dr. ELIAS BASILE TAMBOURGI

CO-ORIENTADOR: Dr. ARMINDO SANTOS

Tese de doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de doutor em Engenharia Química

Campinas - São Paulo - Brasil

Fevereiro de 2007

UNIDADE BC
Nº CHAMADA TECNICAMP F884/10
V. EX.
TOMBO BCCL 77932
PROC 16P.129-03
C. C X
PREÇO 11,00
DATA 29-7-03
BIB-ID 440803

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAM

F884s Freitas, Jefferson Arlen
Síntese e caracterização de biossorventes a partir da imobilização da biomassa *SARGASSUM SP* em matrizes cerâmicas pelo processo sol-gel / Jefferson Arlen Freitas.--Campinas, SP: [s.n.], 2007.

Orientador: Elias Basile Tambourgi.
Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Materiais. 2. Materiais compostos. 3. Cerâmica (Tecnologia). 4. Síntese de materiais. 5. Biomassa. I. Tambourgi, Elias Basile. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Biosorvents synthesis and characterization from imobilized *SARGASSUM SP* biomass using sol-gel process in ceramics matr

Palavras-chave em Inglês: Materials, Ceramic materials, Materials synthesis, Biom. Área de concentração: Sistemas de Processos Químicos e Informática

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Waldemar Augusto de Almeida Macedo, Roberto Rodrigues d Souza, Jose Carlos Curvelo Santana, Elizabete Jordão

Data da defesa: 12/02/2007

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Tese de doutorado defendida por Jefferson Arlen Freitas e aprovada pela banca constituída pelos seguintes doutores:

Waldemar Augusto de Almeida Macedo

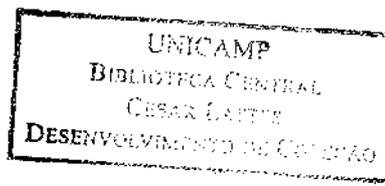
Roberto Rodrigues de Souza

Elizabete Jordão

José Carlos Curvelo Santana

Elias Basile Tambourgi

200815721



Esta versão corresponde a versão final da tese de doutorado defendida por Jefferson Arlen Freitas em fevereiro de 2007 ✓


Prof Dr Elias Basile Tambourgi – orientador ✓

DEDICATÓRIA

**Ao meu pai, Jezardo, à minha
mãe, Vilma e à minha irmã Jéssica
aos quais amo muito.**

**A Elias Basile Tambourgi, Armindo Santos
e Sebastião Luiz Machado,
aos quais tenho uma grande
dívida de agradecimento.**

AGRADECIMENTOS

A várias pessoas que contribuíram para o êxito deste trabalho, destaco minha gratidão:

Ao Dr. Elias Basile Tambourgi pela orientação e por ter abraçado meu trabalho de Tese. Elias fico lhe devendo essa.

Ao Dr. Armindo Santos, não só pela orientação em meu trabalho de tese, mas também pela paciência. Armindão fico lhe devendo essa.

À direção do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, representada pelo seu Diretor Dr. Sérgio Almeida Cunha Filgueiras, que permitiu que este trabalho fizesse parte do programa de pesquisa da Instituição.

Ao Técnico Sebastião Luiz Machado pelo apoio no trabalho de laboratório e pela paciência.

Ao Walter de Brito e equipe pelas análises de Difração de Raio X.

Ao Robson Cota de Oliveira pelas análises de ICP/AES.

Ao Sérgio Carneiro dos Reis e Estefânia pelas Análises de BET e Infravermelho.

Ao Willian pelas análises de EDS.

Ao Garcia e Lobão pelas análises de MEV.

Ao Luiz Carlos da Silva pelas análises de Absorção Atômica.

As bibliotecárias Virgínia e Nívea pelo apoio na aquisição dos artigos.

A Maria Ângela B. C. Menezes e equipe pelas análises de Ativação Neutrônica.

Ao Técnico Pio pelo apoio no processo de embutimento das amostras.

Ao Gino de Assis meu grande companheiro de sala e discussões.

Ao Vlamir pelo apoio no laboratório.

Aos meus colegas e amigos que fiz no ambiente de trabalho do CDTN.

Aos verdadeiros companheiros e amigos de república.

***Vale mais sofrer a injustiça do que cometê-la.
Sócrates (300 a.c).***

RESUMO

Este trabalho tratou da pesquisa e desenvolvimento de um adsorvente alternativo, aplicável no tratamento de rejeitos líquidos industriais, contendo baixas concentrações dos metais pesados Cd, Cu e Zn. Ele teve como objetivo geral produzir esferas adsorventes de zeólita 4A - *Sargassum sp.* com custo de produção competitivo e com elevada capacidade de captura dos metais pesados Cd, Cu e Zn, nas quais o processo de adsorção ocorra com elevada eficiência e com cinética favorável. A produção das esferas envolveu uma abordagem inovadora do Processo Sol - Gel, a qual permitiu produzir sete tipos de esferas, partindo da combinação e imobilização de adsorventes tradicionais pesquisados: biomassa *Sargassum sp.*, caulim, alumina e zeólita. Este processo de imobilização das partículas dos adsorventes tradicionais causa uma obstrução dos poros e canais existentes nestas partículas e, com isto, reduz a capacidade de captura dos metais pesados nas esferas resultantes. Felizmente, a combinação de adsorventes realizada viabilizou a obtenção de esferas adsorventes com elevada capacidade de captura de metais pesados e com cinética favorável. É o caso das esferas de zeólita 4A, com capacidade máxima de captura de Cd+Cu+Zn de 746 $\mu\text{mol/g}$, com uma velocidade de captura aproximada de 18 $\mu\text{mol/g.h}$ e com uma eficiência de captura de 82% e das esferas de zeólita 4A - 50% em peso de *Sargassum sp.*, com capacidade máxima de captura de Cd+Cu+Zn de 709 $\mu\text{mol/g}$, com uma velocidade de captura aproximada de 20 $\mu\text{mol/g.h}$ e com uma eficiência de captura de 83%. O comportamento de adsorção destas esferas se ajustou ao modelo de equilíbrio de Freundlich. Elas possuem uma cinética de adsorção compatível com o modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Ao tratarem um efluente industrial real, estas esferas apresentam uma eficiência de captura de Cd+Cu+Zn $\geq 90\%$ enquanto que numa resina quelante comercial esta eficiência é de 99,5%. Tem-se, pois, esferas adsorventes com elevada eficiência e baixo custo de produção, tornando-as um bom adsorvente para aplicação no tratamento de efluentes líquidos industriais com baixa concentração de Cd, Cu e Zn.

Palavras-chave: Biossorção; Metais pesados; Efluente industrial; *Sargassum sp.*; Processo Sol - Gel; Esferas adsorventes.

ABSTRACT

In this work had been made a research and the development of an alternative adsorbent which may be applied in the treatment of industrial liquid effluents containing low concentration of heavy metals, Cd, Cu and Zn. The main objective was to produce 4A type zeolite-*Sargassum sp.* adsorbents spheres with the following characteristics: competitive fabrication cost; high uptake capacity of the heavy metals, Cd, Cu and Zn; high affinity by the referred heavy metals; and appropriated adsorption kinetic. The marking of the adsorbents spheres had involve the innovative use of the Sol-gel Process. That had permitted to obtain seven types of adsorbents spheres for combination and immobilization of the particles of traditional adsorbents *Sargassum sp.*, kaolin, alumina and 4A type zeolite. This immobilization process causes an obstruction of the pores and the channels present in these particles that reduced the uptake capacity of the produced adsorbents spheres. Fortunately, the combination of traditional adsorbents particles produced adsorbent spheres with high uptake capacity, high uptake efficiency, and appropriate adsorption kinetic. As, two types of adsorbent spheres, 4A type zeolite and 4A type zeolite-50% *Sargassum sp.* adsorbed 746 $\mu\text{mol/g}$ and 709 $\mu\text{mol/g}$ with an adsorption velocity of 18 $\mu\text{mol/g.h}$ and 20 $\mu\text{mol/g.h}$, and a uptake efficiency of 82% and 83%, respectively. The adsorption behavior of these adsorbent spheres had been fitting to the Freundlich model. They have an adsorption kinetic compatible with the pseudo-second order model. When it treated an industrial liquid effluent with these adsorbent spheres, they showed a uptake efficiency higher than 90% and while an uptake efficiency of 99,5% is shown for the commercial chelant resin.

Key-words: Biosorption; Heavy Metals; Industrial Effluents; *Sargassum sp.*; 4A type zeolite; Sol-gel Process; Adsorbents Spheres.

SUMÁRIO

	Pág.
RESUMO	ix
ABSTRACT	x
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xvi
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	9
3. ESTADO DA ARTE DO PROCESSO DE ADSORÇÃO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS INDUSTRIAIS	10
3.1 Uma Visão Global do Processo de Separação Envolvendo Adsorção	10
3.2 O Adsorvente Cerâmico Alumina	12
3.3 O Adsorvente Cerâmico Caulim	14
3.4 O adsorvente Cerâmico Zeólita 4A	15
3.5 Os Adsorventes Orgânicos: Biomassa da Alga Marinha <i>Sargassum sp.</i> e Álcool Polivinílico (PVA)	18
3.5.1 Biomassa da alga marinha marrom <i>Sargassum sp.</i>	18
3.5.2 Álcool Polivinílico (PVA)	22
3.6 Parâmetros Importantes e Influentes na Capacidade de Captura de Metais Pesados por um Adsorvente	23
3.6.1 Formação de complexos no sistema adsorvente - adsorvato	24
3.6.2 Influência do valor pH na capacidade adsortiva do sistema adsorvente - adsorvato	30
3.6.3 Influência dos parâmetros concentração de metais pesados, temperatura, presença de ânions e cátions e suas capacidades de hidratação, resistência iônica e tamanho de partícula do adsorvente na capacidade adsortiva do siste-	31

	ma adsorvente - adsorvato	
3.7	Capacidade Máxima de Captura de Metais Pesados, Seletividade do Adsorvente pelos Íons de Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Representação do Comportamento Cinético do Adsorvente	36
3.7.1	Determinação da capacidade efetiva e máxima e da afinidade dos metais pesados no sistema adsorvente - adsorvato	36
3.7.2	Determinação da cinética de adsorção dos metais pesados no sistema adsorvente - adsorvato	42
4.	ESTADO DA ARTE REFERENTE AOS PROCESSOS DE IMOBILIZAÇÃO DE BIOMASSA E À ADAPTAÇÃO DO PROCESSO SOL-GEL PARA OBTENÇÃO DAS ESFERAS ADSORVENTES DE ZEÓLITA 4A - <i>SARGASSUM SP.</i>	45
4.1	Métodos de Imobilização de Partículas de Biomassa	47
4.2	Métodos de Aglomeração e/ou Imobilização de Partículas de Materiais Inorgânicos	52
5.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	64
5.1	Estratégia Usada Neste Trabalho	64
5.2	Descrição Geral do Processo de Gelatinização Externa	65
5.3	Preparação dos Reagentes	69
5.4	Descrição dos Procedimentos dos Testes de Adsorção	73
5.5	Teste da Estabilidade Química e de Hidratação dos Adsorventes	79
5.6	Técnicas de Caracterização Utilizadas	80
6.	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	83
6.1	Síntese e Caracterização das Fases Sólidas Adsorventes	83
6.2	Síntese e Caracterização das Esferas Adsorventes	97
6.3	Determinação do Comportamento Cinético e de Equilíbrio na Adsorção de Metais pesados nos Adsorventes Livres e Imobilizados	115
6.3.1	Caracterização das soluções de metais pesados utilizadas nos experimentos de adsorção	115

6.3.2	Determinação da melhor matriz adsorvente livre	115
6.3.3	Determinação da melhor esfera adsorvente com teores crescentes da biomassa <i>Sargassum sp.</i>	143
6.3.4	Determinação do modelo químico mais ajustável aos dados experimentais de adsorção	171
6.3.5	Determinação do modelo cinético mais ajustável aos dados experimentais de adsorção	194
6.3.6	Determinação da afinidade dos adsorventes livres e imobilizados pelo Cd, Cu e Zn de um efluente industrial sintético	207
6.3.7	Determinação da afinidade dos adsorventes livres e imobilizados e de duas resinas comerciais pelo Cd, Cu e Zn presentes num efluente industrial real típico	207
7.	CONCLUSÕES	211
8.	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	213
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	214

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
3.1.1	Representação esquemática de um processo de separação.	10
3.4.1	Representação esquemática da estrutura de rede da zeólita 4A.	17
3.7.1.1	Classificação das isotermas (n versus P/P_0) segundo Brunauer, Emmet e Teller (B.E.T).	39
3.7.1.2	Representação de isotermas de adsorção de dois sistemas líquido-adsorvente.	39
3.7.1.3	Regressão linear das curvas da Figura 3.7.1.2, segundo Langmuir.	41
3.7.1.4	Regressão linear das curvas da Figura 3.7.1.2, segundo Freundlich.	42
4.1.1	Ligação cruzada de enzimas.	48
4.1.2	Aprisionamento em matriz na forma de esferas e de fibras.	50
4.1.3	Enzima imobilizada por aprisionamento em matriz de poli-acrilamida.	51
4.2.1	Fluxograma geral de um processo químico por via úmida.	54
5.1.1	Estratégia de síntese e caracterização das esferas adsorventes.	64
5.2.1	Obtenção das esferas adsorventes pelo Processo de Gelatinização Externa.	66
5.2.2	Coluna de Precipitação das esferas adsorventes: (a) criostato; (b) tanque refrigerado de mistura contínua dos reagentes; (c) tanque refrigerado de homogeneização da solução de alimentação; (d) bomba peristáltica para condução da solução de alimentação até o bocal de gotejamento; (e) bocal múltiplo de gotejamento; (f) coluna de vidro cheia de solução amoniacal; e (g) tambor plástico conectado à coluna de vidro, contendo solução amoniacal, onde as esferas gel se acumulam.	67
5.3.1	Folhas e sementes da alga marinha marrom <i>Sargassum sp.</i>	69
5.3.2	Autoclave utilizada na síntese da zeólita 4A.	72
5.4.1	Determinação da melhor matriz livre e aglomerada na forma de esfera para a captura dos metais pesados Cd, Cu e Zn	75

5.4.2	Determinação da esfera adsorvente de melhor desempenho na captura de metais pesados.	76
5.4.3	Experimentos de cinética de adsorção na esfera adsorvente de melhor desempenho na captura de metais pesados, visando ajuste de modelo.	77
5.4.4	Experimentos de equilíbrio de adsorção na esfera adsorvente de melhor desempenho na captura de metais pesados, visando ajuste de modelos.	77
5.4.5	Experimentos de adsorção em quatro adsorventes distintos visando determinar a seletividade pelo Cd	78
5.4.6	Experimentos de adsorção em quatro adsorventes distintos, visando determinar a seletividade pelo Cu.	78
5.4.7	Experimentos de adsorção em quatro adsorventes distintos, visando determinar a seletividade pelo Zn.	79
5.4.8	Experimentos de adsorção comparativos em seis adsorventes distintos.	79
6.1.1	Difratograma de raios X da biomassa <i>Sargassum sp.</i> , onde 1= CaCO_3 , 2= SiO_2 , 3= NaCl e 4= MgO .	83
6.1.2	Espectro EDS da biomassa <i>Sargassum sp.</i> .	85
6.1.3	Espectro de infravermelho da biomassa <i>Sargassum sp.</i>	85
6.1.4	Aspectos morfológicos das partículas da biomassa <i>Sargassum sp.</i> .	86
6.1.5	Difratograma de raios X: (a) CAU , (b) CAU400 , (c) CAU900 , onde 1=caulinita; 2=cristobalita; 3=anastásio; 4= δ - Al_2O_3 ; 5= η - Al_2O_3 ; e 6= γ - Al_2O_3 .	87
6.1.6	Espectro EDS do caulim (CAU).	88
6.1.7	Espectros de infravermelho do caulim natural (a) e do metacaulim (b).	89
6.1.8	Aspectos morfológicos das partículas de CAU (a), X40.000 e de CAU900 (b), X25.000 .	90
6.1.9	Difratograma de raios X da zeólita 4A, onde: 1= $\text{Al}_2\text{Si}_2(\text{OH})_4$ e 2= $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,85\text{SiO}_2 \cdot 5,1\text{H}_2\text{O}$.	91
6.1.10	Espectro EDS da zeólita 4A.	92
6.1.11	Espectro de infravermelho da nossa zeólita 4A.	92
6.1.12	Cristais da nossa zeólita 4A, X15.000.	93
6.1.13	Difratograma de raios X das aluminas: ALU01 seca (a) e calcinada (b); ALU02 seca (c), e calcinada (d); ALU03 seca (e) e calcinada (f), onde 1=bohemita, 2= γ - Al_2O_3 .	93
6.1.14	Difratogramas de raios X da alumina comercial: ALU04	93

	seca (a) e calcinada (b), onde 1=bohemita e 2=gibbsita.	
6.1.15	Espectro EDS da alumina ALU01.	94
6.1.16	Aspectros morfológicos das aluminas de transição: (a) ALU01 , X50.000; (b) ALU02 , X50.000; (c) ALU03 , X50.000; (d) ALU04 , X50.000.	95
6.1.17	Geração múltipla de aglomerados de partículas de um pó.	96
6.2.1	Esferas de caulim envelhecidas (ESFCAU400E).	98
6.2.2	Difratogramas de raios X: CAU400 (a); ESFCAU400 (b); ESFCAU400E (c).	99
6.2.3	Aspectos topológicos da esfera ESFCAU400E : (a) vista geral e (b) detalhes da colagem das partículas de CAU400 na superfície da esfera.	100
6.2.4	Esferas de alumina envelhecidas (ESFALU02E).	101
6.2.5	Difratograma de raios X: ALU02 (a); ESFALU02 (b); ESFALU02E (c).	102
6.2.6	Aspectos topológicos da esfera ESFALU02E : (a) vista geral e (b) detalhes da colagem das partículas de ALU02 na superfície da esfera.	103
6.2.7	Esferas de zeólita 4A envelhecidas (ESFZEO4AE).	104
6.2.8	Difratograma de raios X: ZEO4A (a); ESFZEO4A (b); ESFZEO4AE (c).	105
6.2.9	Aspectos topológicos da esfera ESFZEO4AE : (a) vista geral e (b) detalhes da colagem das partículas de ZEO4A na superfície da esfera.	106
6.2.10	Esferas ESFZEO4AE0% .	108
6.2.11	Esferas ESFZEO4A25% .	108
6.2.12	Esferas ESFZEO4A50% .	108
6.2.13	Esferas ESFZEO4A75% .	108
6.2.14	Esferas ESFZEO4A100% .	108
6.2.15	Difratograma de raios X: (a) ESFZEO4A0% ; (b) ESFZEO4AE0% ; (c) ESFZEO4A25% ; (d) ESFZEO4A50% ; (e) ESFZEO4AE50% ; (f) ESFZEO4A75% ; (g) ESFZEO4A100% .	109
6.2.16	Aspectos topológicos da esfera ESFZEO4AE0% : (a) vista geral e (b) detalhes da colagem das partículas de ZEO4A na superfície da esfera	110
6.2.17	Aspectos topológicos da esfera ESFZEO4AE25% : (a) vista geral e (b) detalhes da colagem das partículas de ZEO4A e de BIOL na superfície da esfera.	110

6.2.18	Aspectos topológicos da esfera ESFZEO4A50% : (a) vista geral e (b) detalhes da colagem das partículas de ZEO4A e de BIOL na superfície da esfera.	110
6.2.19	Aspectos topológicos da esfera ESFZEO4A75% : (a) vista geral e (b) detalhes da colagem das partículas de ZEO4A e de BIOL na superfície da esfera.	111
6.2.20	Aspectos topológicos da esfera ESFZEO4A100% : (a) vista geral e (b) detalhes da colagem das partículas de BIOL na superfície da esfera.	111
6.2.21	Visualização esquemática da formação de camadas de PVA e gel de alumina na superfície de uma nanopartícula de um adsorvente.	114
6.3.4.1	Regressão linear das curvas de equilíbrio do modelo Langmuir para BIOL .	173
6.3.4.2	Isotermas de equilíbrio segundo o modelo Langmuir para BIOL .	174
6.3.4.3	Regressão linear dos dados experimentais segundo o modelo Freundlich para BIOL .	175
6.3.4.4	Isotermas de equilíbrio segundo o modelo Freundlich para BIOL .	176
6.3.4.5	Regressão linear das curvas de equilíbrio do modelo Langmuir para ZEO4A .	178
6.3.4.6	Isotermas de equilíbrio segundo o modelo Langmuir para ZEO4A .	179
6.3.4.7	Regressão linear dos dados experimentais segundo o modelo Freundlich para ZEO4A .	180
6.3.4.8	Isotermas de equilíbrio segundo o modelo Freundlich para ZEO4A .	181
6.3.4.9	Regressão linear das curvas de equilíbrio do modelo Langmuir para ESFZEO4A0%E .	183
6.3.4.10	Isotermas de equilíbrio segundo o modelo Langmuir para ESFZEO4A0%E .	185
6.3.4.11	Regressão linear dos dados experimentais segundo o modelo Freundlich para ESFZEO4A0%E .	186
6.3.4.12	Isotermas de equilíbrio segundo o modelo Freundlich para ESFZEO4A0%E .	187
6.3.4.13	Regressão linear das curvas de equilíbrio do modelo Langmuir para ESFZEO4A50%E .	189
6.3.4.14	Isotermas de equilíbrio segundo o modelo Langmuir para ESFZEO4A50%E .	190

6.3.4.15	Regressão linear dos dados experimentais segundo o modelo Freundlich para ESFZEO4A50%E.	191
6.3.4.16	Isotermas de equilíbrio segundo o modelo Freundlich para ESFZEO4A50%E.	192
6.3.5.1	Cinética de adsorção em BIOL.	196
6.3.5.2	Regressão linear dos dados experimentais segundo o modelo cinético de pseudo-segunda ordem para Cd, Cu e Zn em BIOL.	196
6.3.5.3	Regressão linear dos dados experimentais segundo o modelo cinético de pseudo-primeira ordem para Cd, Cu e Zn em BIOL.	198
6.3.5.4	Cinética de adsorção em ZEO4A.	200
6.3.5.5	Regressão linear dos dados experimentais segundo o modelo cinético de pseudo-segunda ordem para Cd, Cu e Zn em ZEO4A.	200
6.3.5.6	Cinética de adsorção em ESFZEO4A0%E.	203
6.3.5.7	Regressão linear dos dados experimentais segundo o modelo cinético de pseudo-segunda ordem para Cd, Cu e Zn em ESFZEO4A0%E.	204
6.3.5.8	Cinética de adsorção em ESFZEO4A50%E.	206
6.3.5.9	Regressão linear dos dados experimentais segundo o modelo cinético de pseudo-segunda ordem para Cd, Cu e Zn em ESFZEO4A50%E.	206

LISTA DE TABELAS

Tabela		Página
4.1.1	Biomassas imobilizadas por adsorção.	48
4.1.2	Princípios de enrijecimento.	50
6.1.1	Análise química das fases sólidas, utilizando as técnicas de AAN e ICP/AES .	84
6.2.1	Características físicas das esferas de caulim.	98
6.2.2	Valores de superfície específica e de porosidade das esferas de caulim.	99
6.2.3	Características físicas das esferas de alumina.	101
6.2.4	Valores de superfície específica e de porosidade das esferas de alumina.	103
6.2.5	Características físicas das esferas de zeólita 4A.	104
6.2.6	Valores de superfície específica e de porosidade das esferas de zeólita 4A.	105
6.2.7	Composição das esferas ZEO4A-BIOMASSA.	107
6.2.8	Características físicas das esferas de ZEO4A-BIOL.	109
6.2.9	Valores de superfície específica e de porosidade das esferas de ZEO4A-BIOL.	111
6.2.10	Grau de hidratação das esferas adsorventes.	112
6.2.11	Estabilidade química e perda de massa das esferas adsorventes.	113
6.3.1.1	Resultados da análise ICP/AES das soluções multimetais A a G.	116
6.3.1.1	Resultados da análise ICP/AES das soluções monometal (H a J) e multimetal (K).	116
6.3.2.1	Resultados da análise ICP/AES dos testes de adsorção em BIOL.	118
6.3.2.2	Resultados da capacidade efetiva (q) e adsorção e da eficiência de remoção (ER) de metais pesados em BIOL.	118
6.3.2.3	Comparação de resultados da capacidade efetiva (q) de adsorção de metais pesados reportados em relação a BIOL.	122
6.3.2.4	Resultados da análise ICP/AES dos testes de adsorção em ZEO4A.	124
6.3.2.5	Resultados da capacidade efetiva (q) de adsorção e da eficiência de remoção (ER) de metais pesados em ZEO4A.	124

6.3.2.6	Comparação de resultados da capacidade efetiva (q) de adsorção de metais pesados reportados em relação a ZE-O4A.	128
6.3.2.7	Resultados da análise ICP/AES dos testes de adsorção em CAU400.	130
6.3.2.8	Resultados da capacidade efetiva (q) de adsorção e da eficiência de remoção (ER) de metais pesados em CAU400.	130
6.3.2.9	Comparação de resultados da capacidade efetiva (q) de adsorção de metais pesados reportados em relação a CAU400.	134
6.3.2.10	Resultados da análise ICP/AES dos testes de adsorção em ALU01.	135
6.3.2.11	Resultados da capacidade efetiva (q) de adsorção e da eficiência de remoção (ER) de metais pesados em ALU01.	135
6.3.2.12	Resultados da análise ICP/AES dos testes de adsorção em ALU02.	136
6.3.2.13	Resultados da capacidade efetiva (q) de adsorção e da eficiência de remoção (ER) de metais pesados em ALU02.	136
6.3.2.14	Resultados da análise ICP/AES dos testes de adsorção em ALU03.	137
6.3.2.15	Resultados da capacidade efetiva (q) de adsorção e da eficiência de remoção (ER) de metais pesados em ALU03.	137
6.3.2.16	Resultados da análise ICP/AES dos testes de adsorção em ALU04.	138
6.3.2.17	Resultados da capacidade efetiva (q) de adsorção e da eficiência de remoção (ER) de metais pesados em ALU04.	138
6.3.3.1	Resultados da análise ICP/AES dos testes de adsorção em ESFCAU400 (T1, T2, T5 e T6) e em ESFCAU400E (T3, T4, T7 e T8).	144
6.3.3.2	Resultados da capacidade efetiva (q) e adsorção e da eficiência de remoção (ER) de metais pesados em ESFCAU400 (T1, T2, T5 e T6) e em ESFCAU400E (T3, T4, T7 e T8).	144
6.3.3.3	Resultados da análise ICP/AES dos testes de adsorção em ESFALU01 (T1, T2, T5 e T6) e em ESFALU01E (T3, T4, T7 e T8).	150
6.3.3.4	Resultados da capacidade efetiva (q) de adsorção e da eficiência de remoção (ER) de metais pesados em ESFALU01 (T1, T2, T5 e T6) e em ESFALU01E (T3, T4, T7 e T8).	150
6.3.3.5	Resultados da análise ICP/AES dos testes de adsorção em ESFZEO4A (T1, T2, T5 e T6) e em ESFZEO4AE (T3, T4, T7 e T8).	155

6.3.3.6	Resultados da capacidade efetiva (q) de adsorção e da eficiência de remoção (ER) de metais pesados em ESFZEO4A (T1, T2, T5 e T6) e em ESFZEO4AE (T3, T4, T7 e T8).	155
6.3.3.7	Resultados da análise ICP/AES dos testes de adsorção em ESFZEO4A(0% - 100%) (T1, T2, T5 e T6) e em ESFZEO4A(0% - 100%)E (T3, T4, T7 e T8).	161
6.3.3.8	Resultados da capacidade efetiva (q) e adsorção e da eficiência de remoção (ER) de metais pesados em ESFZEO4A(0% - 100%) (T1, T2, T5 de T6) e em ESFZEO4A(0% - 100%)E (T3, T4, T7 e T8).	162
6.3.4.1	Resultados da análise ICP/AES dos testes de equilíbrio de adsorção em BIOL.	172
6.3.4.2	Resultados da capacidade efetiva (q) de adsorção e da eficiência de remoção (ER) de metais pesados em BIOL nos testes de equilíbrio.	172
6.3.4.3	Resultados da regressão linear dos dados experimentais do equilíbrio de adsorção em BIOL segundo o modelo Langmuir.	173
6.3.4.4	Resultados da regressão linear dos dados experimentais do equilíbrio de adsorção em BIOL segundo o modelo Freundlich.	176
6.3.4.5	Resultados da análise ICP/AES dos testes de equilíbrio de adsorção em ZEO4A.	177
6.3.4.6	Resultados da capacidade efetiva (q) de adsorção e da eficiência de remoção (ER) de metais pesados em ZEO4A nos testes de equilíbrio.	177
6.3.4.7	Resultados da regressão linear dos dados experimentais do equilíbrio de adsorção em ZEO4A segundo o modelo Langmuir.	178
6.3.4.8	Resultados da regressão linear dos dados experimentais do equilíbrio de adsorção em ZEO4A segundo o modelo Freundlich.	180
6.3.4.9	Resultados da análise ICP/AES dos testes de equilíbrio de adsorção em ESFZEO4A0%E.	182
6.3.4.10	Resultados da capacidade efetiva (q) de adsorção e da eficiência de remoção (ER) de metais pesados em ESFZEO4A0%E nos testes de equilíbrio.	182
6.3.4.11	Resultados da regressão linear dos dados experimentais do equilíbrio de adsorção em ESFZEO4A0%E segundo o modelo Langmuir.	183
6.3.4.12	Resultados da regressão linear dos dados experimentais do equilíbrio de adsorção em ESFZEO4A0%E segundo o mo-	186

	delo Freundlich.	
6.3.4.13	Resultados da análise ICP/AES dos testes de equilíbrio de adsorção em ESFZEO4A50%E.	188
6.3.4.14	Resultados da capacidade efetiva (q) de adsorção e da eficiência de remoção (ER) de metais pesados em ESFZEO4A50%E nos testes de equilíbrio.	188
6.3.4.15	Resultados da regressão linear dos dados experimentais do equilíbrio de adsorção em ESFZEO4A50%E segundo o modelo Langmuir.	189
6.3.4.16	Resultados da regressão linear dos dados experimentais do equilíbrio de adsorção em ESFZEO4A50%E segundo o modelo Freundlich.	192
6.3.5.1	Resultados da análise ICP/AES dos testes de cinética de adsorção em BIOL.	195
6.3.5.2	Resultados da capacidade efetiva (q) de adsorção e da eficiência de remoção (ER) de metais pesados em BIOL nos testes de cinética.	195
6.3.5.3	Resultados da regressão linear dos dados experimentais segundo o modelo cinético de pseudo-segunda ordem para Cd, Cu e Zn em BIOL.	197
6.3.5.4	Resultados da regressão linear dos dados experimentais segundo o modelo cinético de pseudo-primeira ordem para Cd, Cu e Zn em BIOL.	198
6.3.5.5	Resultados da análise ICP/AES dos testes de cinética de adsorção em ZEO4A.	199
6.3.5.6	Resultados da capacidade efetiva (q) de adsorção e da eficiência de remoção (ER) de metais pesados em ZEO4A nos testes de cinética.	199
6.3.5.7	Resultados da regressão linear dos dados experimentais segundo o modelo cinético de pseudo-segunda ordem para Cd, Cu e Zn em ZEO4A.	201
6.3.5.8	Resultados da análise ICP/AES dos testes de cinética de adsorção em ESFZEO4A0%E.	202
6.3.5.9	Resultados da capacidade efetiva (q) de adsorção e da eficiência de remoção (ER) de metais pesados em ESFZEO4A0%E nos testes de cinética.	202
6.3.5.10	Resultados da regressão linear dos dados experimentais segundo o modelo cinético de pseudo-segunda ordem para Cd, Cu e Zn em ESFZEO4A0%E.	203
6.3.5.11	Resultados da análise ICP/AES dos testes de cinética de adsorção em ESFZEO4A50%E.	205

6.3.5.12	Resultados da capacidade efetiva (q) de adsorção e da eficiência de remoção (ER) de metais pesados em ESFZE-O4A50%E nos testes de cinética.	205
6.3.5.13	Resultados da regressão linear dos dados experimentais segundo o modelo cinético de pseudo-segunda ordem para Cd, Cu e Zn em ESFZEO4A50%E.	207
6.3.7.1	Resultados da análise ICP/AES dos testes de adsorção em seis tipos de adsorventes.	208
6.3.7.2	Resultados da capacidade efetiva (q) de adsorção e da eficiência de remoção (ER) de metais pesados em seis tipos de adsorventes.	208
6.3.7.3	Valores médios de q ($\mu\text{mol/g}$) e de ER(%).	209

1. INTRODUÇÃO

O tema central desta tese é a pesquisa e desenvolvimento (P&D) de um adsorvente alternativo, aplicável no tratamento de rejeitos líquidos industriais contendo baixas concentrações dos metais pesados Cd, Cu e Zn.

Tratamento de rejeitos industriais, atualmente, passou a ser uma preocupante questão ambiental e econômica causada pelo acelerado desenvolvimento industrial bem como pelo crescimento populacional. Há uma consciência globalizada de que é preciso continuar crescendo economicamente para suportar o crescimento populacional, porém sem provocar contaminação dos nossos recursos hídricos. Este problema, portanto, demanda soluções inovadoras e industrialmente econômicas [1].

A contaminação dos nossos recursos hídricos acontece tanto por negligência na disposição dos rejeitos sem tratamentos adequados quanto por acidentes previsíveis, mas involuntários, na maioria das vezes. Independente das razões apontadas, o lançamento desses rejeitos, industriais e domésticos, nos recursos hídricos, sem tratamento adequado, tem provocado sérios problemas ambientais [1-3].

Atendo-se apenas aos rejeitos industriais, foco deste trabalho de tese, é bem conhecido que os principais contaminantes encontrados nos efluentes industriais são constituídos de compostos orgânicos e de metais pesados [2]. Estreitando ainda mais o foco, lidamos, aqui, apenas com os metais pesados, especificamente com efluentes líquidos industriais contendo concentrações em faixas tão baixas quanto 1 a 100 mg/l [3] de Cd e/ou Cu e/ou Zn, em função da comprovada periculosidade destes elementos para o meio ambiente e para os seres humanos [4]. Isto porque os metais pesados têm sua periculosidade bio - amplificada através da cadeia alimentar, sendo acumulados nos tecidos, quando são descartados no meio ambiente. Este acúmulo provoca efeitos tóxicos em seres vivos de níveis tróficos mais elevados, como os humanos. Por exemplo, o cádmio é um agente cancerígeno e pode causar danos aos ossos e aos rins. O cobre e o zinco, em alta concentração, são tóxicos ao organismo humano [3-6].

As principais fontes de poluição do meio ambiente por metais pesados estão nas indústrias de mineração, de moagem e de acabamento superficial, as quais descartam uma variedade de metais tóxicos tais como Cd, Cu, Zn e Pb para o meio ambiente [7]. Estas fontes de poluição com metais pesados têm sido responsáveis pela contaminação dos recursos hídricos brasileiros, causando prejuízos ambientais, como pode ser constatado em alguns exemplos descritos a seguir.

Metais como manganês, cádmio, mercúrio, cobre, chumbo, ferro e níquel foram identificados em sedimentos do rio Paraíba do Sul. Este importante rio e seus afluentes atravessam uma região economicamente importante e altamente industrializada, o Vale do Paraíba do Sul, sendo a mais importante fonte de abastecimento de água para cerca de 15 milhões de habitantes entre os estados do Rio de Janeiro e de São Paulo [8].

Estimativas revelam que, anualmente, 30 a 60 toneladas de mercúrio¹ contaminam a bacia amazônica. Peixes capturados no rio Madeira, um dos afluentes do rio Amazonas, apresentaram teor de mercúrio de 2,7 µg/g bem acima do limite máximo de 1,0 µg/g recomendado pela OMS². Estudo realizado em populações vivendo ao longo desse mesmo rio revelou que o teor de mercúrio nos cabelos humanos atingiu níveis de 26,7 µg/g, acima do limite crítico de 10,0 µg/g definidos pela OMS [8, 9].

Cerca de 1,6 toneladas de cádmio, 180 toneladas de zinco, 2,7 toneladas de cobre, 11 toneladas de cromo e 4,5 toneladas de chumbo são introduzidas anualmente na baía de Sepetiba, localizada a 100 km a oeste da cidade do Rio de Janeiro. A principal fonte de contaminação é uma indústria de zinco que descarrega rejeito em uma área adjacente à baía, o qual fica exposto à chuva e em contato com a água do mar. Análise de cromo, cádmio e zinco em frutos do mar (ostras, em especial), capturados na baía de Sepetiba, mostrou os seguintes resultados: 3,32 ppm de cádmio, 1,258 ppm de zinco e 9,24 ppm de cromo. Tais teores estão acima dos limites máximos permitidos [8, 9].

¹ O mercúrio é usado nos garimpos, localizados em áreas remotas da floresta Amazônica, para extração de ouro, sendo descartado nos rios da bacia Amazônica.

² Organização Mundial da Saúde.

Em um estudo recente, desenvolvido pela FEAM³, procurou-se diagnosticar a situação das águas superficiais das principais bacias hidrográficas do Estado de Minas Gerais em relação a sua qualidade físico-química e bacteriológica. A rede de monitoramento abrangeu as oito maiores bacias hidrográficas, cobrindo 98,27% da área total de Minas Gerais. Os resultados demonstraram que, em termos de contaminação por metais pesados, os rios São Francisco, Rio das Velhas, Pará, Itapecerica, Maranhão, Paraopeba, Paracatu, Grande, Urucuia, Capivari, Jacaré, Verde, Paranaíba, Lambari, Jordão, Santo Antônio, Araguari, Tijuco, Jequitinhonha e Pardo e os ribeirões Água Suja e Macacos apresentaram concentrações de metais pesados duas vezes superiores ao limite máximo permitido para esses corpos d'água, que, de acordo com o CONAMA⁴, são classificados como sendo de **classe 2**⁵. Um ponto no rio Araguari, por exemplo, a jusante do reservatório de Miranda, apresentou uma concentração de 0,185 mg/l de Cd, 1850% acima do valor máximo permitido deste metal. Em ordem decrescente de maior incidência, os metais pesados analisados que apresentaram concentrações acima de duas vezes o limite permitido foram: Cd > Hg > Pb > Cu > Ni. Levando em consideração a vazão destes rios, pode-se concluir que toneladas destes metais são lançadas anualmente nestes corpos d'água, com conseqüente prejuízo para a saúde ambiental e da população bem como com prejuízo econômico por não ter um método eficaz de recuperar os metais pesados presentes em grandes volumes de rejeitos líquidos com baixa concentração de metais pesados [2, 9, 10].

Recentemente a barragem da Companhia Mercantil e Industrial Ingá, produtora de lingote de zinco, localizada em Itaguaí, a 70 km do Rio de Janeiro, contendo cerca de 50 milhões de litros de água contaminada por metais pesados (cádmio, chumbo e cobre), se rompeu em dezenas de pontos. Água e lama tóxicas escorreram diretamente para os manguezais da baía de Sepetiba. Pelo menos 6.000 metros quadrados do mangue foram atingidos. O vazamento devastou cerca

³ FEAM - Fundação Estadual do Meio Ambiente do Estado de Minas Gerais.

⁴ CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente.

⁵ **Classe 2:** refere-se às águas destinadas ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional; à proteção das comunidades aquáticas; à recreação de contato primário (esqui aquático, natação e mergulho); à irrigação de hortaliça e plantas frutíferas; e à criação natural e/ou intensiva (aqüicultura) de espécies destinadas à alimentação humana. Conforme a CONAMA os níveis máximos permitidos de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} nestes corpos d'água são **0,5 mg/l**, **0,01 mg/l** e **5,0 mg/l**, respectivamente [9].

de 300 metros quadrados do manguezal. No trecho mais afetado pelos vazamentos, a lama soterrou a vegetação [2, 9, 10].

É com base em exemplos como esses que as leis de controle ambiental, cada vez mais rigorosas, têm determinado limites estreitos de poluição dos rios por rejeitos tóxicos. Como resultado, as empresas devem estar preparadas para tratar efluentes líquidos contendo substâncias perigosas utilizando métodos mais eficientes de prevenção da poluição ambiental. Além disto, o controle ambiental dos efluentes passou a ser uma exigência do comércio globalizado, sob pena do infrator ser submetido a severas restrições comerciais, inviabilizando a comercialização do seu produto em mercados restritivos como o europeu e o americano. Assim, evoluir as técnicas de tratamentos convencionais de rejeitos industriais de baixa concentração de metal pesado e em grandes volumes passou, portanto, a ter um forte apelo econômico, com a necessidade de desenvolver técnicas alternativas de tratamento de rejeitos que atendam a legislação ambiental vigente e que proporcionem uma recuperação econômica dos metais pesados [1-10].

Esse tratamento de efluentes líquidos industriais e essa exigência de recuperação econômica de metais pesados não podem ser feitos pelas técnicas convencionais e usuais (precipitação química, troca iônica, tecnologia de membrana, extração por solvente, etc), já que elas são caras e/ou não permitem uma remoção completa dos metais até os níveis máximos de emissão fixados pela legislação ambiental, particularmente se a concentração dos metais pesados nos rejeitos líquidos estiver na faixa de 1 a 100 mg/l [3, 9, 11-13].

É neste contexto de preservação ambiental e busca de maior competitividade econômica que se abre espaço para a P&D de adsorventes de baixo custo, para aplicações em técnicas inovadoras de tratamento de efluentes contendo metais pesados, as quais: - são complementares às técnicas convencionais existentes; - operam como uma etapa de refino no tratamento de efluentes industriais com baixas concentrações de metais pesados; - funcionam com base no fenômeno de adsorção que ocorre entre um meio sólido (adsorvente) e um meio líquido contendo as espécies iônicas a serem adsorvidas; e - permitem a realização de uma eluição dos metais pesados adsorvidos no adsorvente, facilitando a recuperação econômica destes metais [13, 14]. Pode-se dizer, então, que a P&D do ad-

sorvente estudado neste trabalho é uma busca de uma alternativa econômica a outros adsorventes já testados, por exemplo, carvão ativado, resinas trocadoras de íons sintéticas comerciais, alumina, caulim, zeólita natural e sintética e biomassas, os quais apresentam inconveniências para o seu uso em larga escala, como será exposto a seguir.

Carvão ativado tem sido, sem dúvida, o adsorvente mais popular e o mais usado em larga escala no tratamento de rejeitos líquidos no mundo. Contudo, o carvão ativado continua caro e, além disto, requer agentes complexantes para melhorar seu desempenho na remoção de materiais inorgânicos. Portanto, estas desvantagens tornam seu uso em larga escala economicamente não atrativo [14].

Resinas trocadoras de íons comerciais têm sido, também, usadas como adsorventes para captura de metais pesados de efluentes líquidos industriais. Elas, porém, têm sua capacidade adsorviva para os metais pesados prejudicada pelos íons de metais leves tais como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e K^+ presentes nos efluentes líquidos industriais. Além disto, resinas sintéticas têm alto custo que inibe o seu uso em larga escala [15].

Sólidos microporosos de alumina [16 - 18] e de caulim [19 - 22] têm sido pesquisados como adsorventes de metais pesados. A baixa capacidade adsorviva deles, no entanto, desestimula seu uso em larga escala.

Um tipo particular de sólido microporoso é o aluminossilicato conhecido por zeólita. Tal sólido pode ser considerado como uma resina trocadora de íon natural, já que ele possui íons trocáveis do tipo Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} em sua estrutura de rede. De fato, o aumento das pesquisas para determinar a capacidade adsorviva de metais pesados em pós de zeólitas naturais [23 - 30] e sintéticas (principalmente na zeólita 4A) [31 - 35] é real e significativo, justamente por muitas delas mostrarem capacidade adsorviva tão boa quanto a das resinas trocadoras de íons sintéticas comerciais. No entanto, esta alta capacidade adsorviva das zeólitas tem sido determinada apenas para partículas finas e individuais, não aglomeradas num formato esférico de tamanho e forma controlados. Sabemos, porém, que por razões técnicas, partículas finas de adsorventes como a zeólita, precisam ser aglomeradas na forma esférica, sem perda significativa da sua capacidade adsorti-

va e seletividade, para viabilizar sua aplicação industrial em larga escala. Acontece que não tem sido publicado, até o presente momento, nenhum resultado a respeito do efeito da aglomeração das partículas do pó da zeólita sintética 4A no formato esférico sobre sua capacidade adsorviva e seletividade.

Já a situação dos adsorventes a base de biomassas, vivas ou mortas, é o oposto da situação dos adsorventes a base de zeólita. Existe um número crescente de publicações estudando a capacidade adsorviva de partículas de biomassa livres e de partículas de biomassa aprisionadas em resinas num formato esférico. Por exemplo, biomassas de: produtos industrializados [36 - 40], plantas [41 - 49], subprodutos agrícolas [6, 50 - 62], lamas biológicas [63 - 72], crustáceos [73 - 74], bactérias [15, 75 - 84], fungos [85 - 101], algas marinhas em geral [4, 12, 102 - 129] e deste grupamento, a alga marinha *Sargassum sp.* [5, 130 - 137].

Qualquer que seja o adsorvente utilizado, o sucesso da sua aplicação industrial e econômica, no já referido processo inovador de tratamento de efluentes líquidos, depende que o adsorvente mantenha elevada capacidade de adsorção dos íons de metais pesados e elevada seletividade para captura de determinados íons de metal pesado. Por sua vez, estas duas importantes características dependem de propriedades físicas adequadas do adsorvente (tamanho controlado da sua partícula; sua durabilidade; grau de inchamento devido ao seu caráter hidrofílico; elevada resistência mecânica; elevada porosidade; e elevada acessibilidade à rede interna de microporos) que lhe permitam ter um bom comportamento de transferência de massa (principalmente via difusão de íons) sob condições dinâmicas em sistemas contínuos de tratamento de rejeitos do tipo coluna de leito fixo ou de coluna de leito fluidizado ou de tanques agitados ou mesmo em condições estáticas em sistemas do tipo batelada. Este sucesso da aplicação industrial demanda, também, que o adsorvente possa ser: - facilmente separado do efluente líquido empobrecido de metais pesados; - reutilizado em novos tratamentos de captura de metais pesados; - altamente resistente à fricção, para não gerar particulados ultrafinos de pós que venham a obstruir a porosidade entre partículas, dificultando o processo de transferência de massa; e - estruturalmente estáveis para não perder constituintes importantes, responsáveis pela captura dos metais pesados. Por fim, o sucesso da aplicação industrial econômica de um adsorvente

requer ainda: - pouco processamento na sua obtenção; - abundância do adsorvente propriamente dito ou das matérias-primas usadas no seu processamento, de modo a baratear o seu custo; e/ou - que sua capacidade adsorptiva e seletividade compensem os custos de fabricação do adsorvente [14, 27, 28, 60, 95, 121, 124, 128, 129, 138].

Até o momento, no entanto, nenhum adsorvente foi produzido com o rol de características referido acima e com potencial para ser aplicado no tratamento de grandes volumes de rejeitos líquidos industriais com baixo teor de metais pesados. Com base nesta oportunidade tecnológica, realizamos neste trabalho de tese a pesquisa e desenvolvimento de um adsorvente inovador, a partir da idéia básica de obter esferas de zeólita 4A com aumentada hidrofiliçidade, de modo a favorecer a difusão de íons metálicos na estrutura de poros de rede desta zeólita 4A, onde podem sofrer adsorção e troca catiônica. Este aumento de hidrofiliçidade foi promovido pela inclusão de partículas da biomassa *Sargassum sp.* a qual, caracteristicamente, tem elevada hidrofiliçidade e, adicionalmente, possui excelente propriedade biossorptiva para metais pesados. As partículas finas destes dois componentes, zeólita 4A e biomassa *Sargassum sp.*, são coladas por partículas coloidais de alumina e por moléculas do álcool polivinílico (PVA), colagem esta promovida por uma reação de transformação sol - gel, à temperatura ambiente, segundo uma modificação que implementamos no Processo Sol - Gel, para viabilizar a fabricação das esferas de zeólita 4A - *Sargassum sp.* [139 - 140]. As esferas de zeólita 4A - *Sargassum sp.* têm um inchamento controlado que não prejudica as propriedades mecânicas das esferas, o qual é provocado pela oclusão do efluente líquido contendo metais pesados nos microporos da matriz inorgânica (zeólita 4A e óxido hidratado de alumina) e na rede estrutural flexível das biomassas (*Sargassum sp.* e PVA). Esta oclusão, portanto, contribui, também, para a captura total dos metais pesados, criando um gradiente de concentração dos metais pesados em torno de um número maior de sítios ativos das partículas de zeólita 4A e da biomassa *Sargassum sp.*.

A execução de experimentos de adsorção, usando o sistema de testes em bateladas, permitiu determinar a capacidade adsorptiva e a seletividade das esferas de zeólita 4A - *Sargassum sp.* no tratamento de rejeitos líquidos com baixas con-

centrações dos metais pesados Cd, Cu e Zn, simulando as condições existentes em rejeitos líquidos industriais. Usando os resultados experimentais, aplicamos os modelos de Langmuir e de Freundlich [141] para determinar a seletividade e a capacidade máxima de adsorção destas esferas adsorventes, oportunidade em que pudemos avaliar os mecanismos de adsorção atuantes. Aplicamos, também, o modelo de pseudo-segunda ordem de HO, Y. S. e MCKAY, G. [142] para avaliar a cinética de adsorção das esferas adsorventes. Assim, determinando a capacidade máxima de adsorção, a seletividade e a cinética de adsorção das esferas adsorventes, temos os requisitos básicos para projetar a construção de colunas de leitos fixos (ótima oportunidade e sugestão de trabalho futuro) para tratamento de grandes volumes de rejeitos líquidos diluídos industriais, contendo baixas concentrações de metais pesados.

Os resultados mostram que as esferas adsorventes de zeólita 4A - *Sargassum sp.* possuem eficiência de captura dos metais pesados Cd, Cu e Zn superior à eficiência determinada para partículas da biomassa *Sargassum sp.* livres e para resinas de troca catiônica comerciais não quelantes. Elas atingiram uma eficiência de captura dos metais pesados Cd+Cu+Zn de 91,4% enquanto uma resina quelante comercial atingiu 99,5%.

A seguir, detalhamos: - os objetivos (geral e específicos); - o estado da arte referente ao uso do processo de adsorção no tratamento de rejeitos líquidos industriais contendo metais pesados; - o estado da arte referente à adaptação do Processo Sol - Gel para obtenção das esferas adsorventes de zeólita 4A - *Sargassum sp.*; - os procedimentos experimentais; - os resultados experimentais obtidos; - as conclusões; e - as sugestões para trabalhos futuros.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é produzir esferas adsorventes de zeólita 4A - *Sargassum sp.* e determinar a capacidade máxima de adsorção delas bem como suas afinidades por Cd, Cu e Zn presentes em soluções aquosas, em baixas concentrações, com composição simulando um efluente industrial real. Dentro deste objetivo geral, planejamos os seguintes objetivos específicos:

- produzir esferas adsorventes com características de forma, de distribuição de tamanho, de resistência mecânica e de microporosidade, apropriadas para uso em reatores de leito fixo. Espera-se dessas esferas adsorventes elevada capacidade de adsorção de Cd, Cu e Zn e elevada seletividade para os metais Cd e/ou Cu e/ou Zn, com cinética favorável;
- determinar a capacidade de adsorção dos metais pesados Cd, Cu e Zn nas esferas adsorventes de zeólita 4A - *Sargassum sp.* e comparar com a capacidade obtida em outros adsorventes, aqui incluindo resinas trocadoras de íons comerciais;
- determinar as características de equilíbrio e de cinética de adsorção de Cd, Cu e Zn na esfera adsorvente de zeólita 4A - *Sargassum sp.*, em testes de bateladas;
- aplicar os modelos de Langmuir e de Freundlich [141] nos resultados experimentais, visando determinar a capacidade máxima de adsorção e a seletividade das esferas adsorventes de zeólita 4A - *Sargassum sp.*;
- aplicar o modelo de pseudo segunda - ordem de HO e MCKAY [142] nos resultados experimentais, para avaliar a cinética de adsorção das esferas adsorventes de zeólita 4A - *Sargassum sp.*;
- determinar os parâmetros de eluição das esferas adsorventes de zeólita 4A - *Sargassum sp.*; e
- consolidar os resultados obtidos na forma de um texto de tese de doutorado e na forma de uma patente e/ou de artigos (nacionais e/ou internacionais).

3. ESTADO DA ARTE DO PROCESSO DE ADSORÇÃO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS INDUSTRIAIS

3.1 Uma Visão Global do Processo de Separação Envolvendo Adsorção

Um processo industrial de separação caracteriza-se por um conjunto de operações que transforma uma mistura de dois ou mais componentes em produtos distintos, com agregação de valor econômico e com composição diferente daquela da mistura inicial. Assim fazendo, tal processo gera produtos comercializáveis e rejeitos, os quais devem ser tratados e/ou acondicionados adequadamente antes de serem descartados no meio ambiente. Este cuidado com os rejeitos gera custos. Como consequência, a melhoria dos processos de separação existentes e o desenvolvimento de novas tecnologias que reaproveitam subprodutos industriais têm se tornado uma meta desafiadora para os meios produtivos [1, 141].

De maneira geral, todo processo de separação (precipitação química, troca iônica, tecnologia de membrana, extração por solvente, adsorção, etc.) pode ser representado pelo esquema da Figura 3.1.1. Assim, segundo este esquema, quando colocamos uma fase fluida em contato com uma superfície sólida, é estabelecido um equilíbrio termodinâmico. Ocorrendo tal equilíbrio, pode acontecer que a concentração das espécies químicas constituintes da fase fluida na interface fluido - sólido seja maior do que a concentração no volume restante da solução. Isto ocorrendo, dizemos que aconteceu uma **adsorção** das espécies químicas no sólido. Neste caso, a adsorção ocorreu devido à interação entre as espécies químicas (**adsorvatos**) presentes na fase fluida e os sítios existentes na superfície porosa do sólido (**adsorvente**), resultando dois produtos: uma fase fluida empobrecida de adsorvatos e um sólido saturado com um ou mais adsorvatos. Tal fato, portanto, caracteriza a ad-

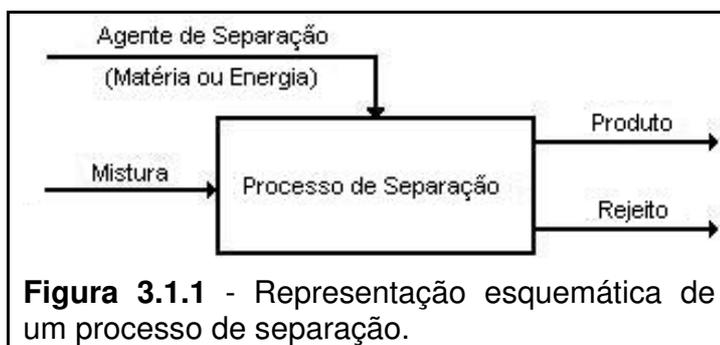


Figura 3.1.1 - Representação esquemática de um processo de separação.

sorção como um fenômeno de superfície, o qual envolve: - difusão do adsorvato via poro e via superfície para dentro do adsorvente, onde a adsorção do adsorvato acontece nos sítios ativos destes espaços vazios (poros e superfícies) e - estabelecimento de um equilíbrio químico entre a fase fluida e o adsorvente. Portanto, a capacidade de captura dos íons ou moléculas de adsorvatos vai depender da acessibilidade do fluído contendo os adsorvatos aos poros. Isto porque, uma vez que os poros estejam preenchidos com o fluido, cria-se um gradiente de concentração que propicia a difusão dos íons (ou moléculas) do adsorvato e sua adsorção nos sítios ativos dos poros e superfícies do adsorvente. É importante salientar que esta acessibilidade é ditada pela compatibilidade entre o tamanho dos poros e o tamanho dos íons ou moléculas bem como pela completa desobstrução dos poros [27, 141].

Já que adsorção é um fenômeno de superfície, um dos pré-requisitos que um sólido precisa ter para ser considerado um bom adsorvente é possuir uma grande área superficial específica (S_g , dada em m^2/g). Esta condição é atendida quando as partículas do sólido adsorvente são produzidas com uma elevada microporosidade, uniformemente distribuída no sólido. Outros pré-requisitos essenciais são: tamanho controlado das partículas; partículas preferencialmente na forma esférica; grau de inchamento controlado; elevada resistência mecânica; elevada resistência ao atrito; alta estabilidade química; elevada acessibilidade à rede de microporos; alta capacidade de adsorção de metais pesados; alta seletividade para os metais pesados de interesse; cinética de adsorção favorável; alta regenerabilidade do adsorvente; e baixo custo de produção [14, 27, 28, 60, 95, 121, 124, 128, 129, 138, 141].

Dito isto, é importante salientar as cinco questões básicas que estabelecerão a qualidade do comportamento de adsorção do adsorvente desenvolvido neste trabalho de tese, o qual explora a potencialidade da mistura dos adsorventes cerâmicos (alumina, caulim e zeólita 4A) com os adsorventes orgânicos (biomassa *Sargassum sp.* e PVA) para resultar num novo adsorvente com propriedades melhoradas. A primeira questão está ligada às características dos sítios ativos dos adsorventes onde a adsorção acontece, capturando os adsorvatos e os seqües-

trando da fase fluida. A segunda questão diz respeito à variação ou fixação dos parâmetros temperatura, concentração de metais pesados, valor pH, duração do experimento de adsorção, agitação do sistema fluido - adsorvente, etc., que determinam a extensão da adsorção. A terceira questão diz respeito à identificação dos mecanismos envolvidos na adsorção de metais pesados nos adsorventes com auxílio de modelos existentes. A quarta questão relaciona-se com a determinação da: - capacidade máxima de captura de metais pesados; - seletividade do adsorvente pelos íons Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} ; e - maneira de representar o comportamento cinético do adsorvente. A quinta questão demanda mostrar alguns dos resultados já publicados sobre o comportamento de adsorção dos metais Cd, Cu e Zn nos adsorventes cerâmicos (alumina, caulim e zeólita 4A) e nos adsorventes orgânicos (biomassa *Sargassum sp.* e PVA), de modo a estabelecer a eficácia de seqüestro de metais pesados pelo adsorvente desenvolvido. Algumas destas questões já serão contempladas nos itens a seguir.

3.2 O Adsorvente Cerâmico Alumina

O adsorvente cerâmico alumina, usado neste trabalho de tese, é uma mistura de hidróxido de alumínio com alumina de transição.

O hidróxido de alumínio é, normalmente, denominado como óxido hidratado de alumínio, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Ele contém teores variados de água em sua rede estrutural que dependem das suas condições de síntese (pH, T, etc.). Estes óxidos hidratados podem conter 1 molécula de água ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, com o nome de Bohemita e $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, com o nome de Diáspora) e 3 moléculas de água ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, com o nome de Hidrargilita ou Gibbisita; $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, com o nome de Bayerita; e nova $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, com o nome de Nordstrandita). Estes óxidos hidratados podem ser obtidos a partir da precipitação química de sais de alumínio e de aluminatos alcalinos em condições de temperatura que iniba o crescimento das partículas hidratadas, de modo a preservar sua característica coloidal na forma de um gel. As partículas coloidais do gel de alumina são altamente hidrofílicas, característica esta que favorece a difusão dos cátions de metais pesados.

dos até os sítios ativos [21, 143].

Quando o gel de alumina sofre tratamento térmico em temperaturas crescentes mas inferiores a 1200 °C, ele perde a água estrutural e assume modificações estruturais que passam a ser denominadas de alumina de transição. Neste trabalho obteve-se predominantemente a alumina de transição $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. As partículas ultrafinas desta alumina de transição possuem elevada superfície específica, na faixa de 100 a 300 m²/g. Esta alumina tem elevada capacidade de rehidratação sem destruir seu arranjo estrutural de rede original e sem mostrar nenhum inchamento [143].

A mistura de um gel de alumina com alumina de transição apresenta, portanto: - uma fina estrutura de poros que facilita a difusão dos íons metálicos até os sítios ativos [143]; - elevada hidrofiliçidade causada pela natureza polar da superfície da alumina que, também, facilita a difusão dos íons metálicos até os sítios ativos [144]; e - uma composição química que torna o adsorvente cerâmico alumina capaz de adsorver seletivamente metais pesados, já que ele possui os grupos funcionais $\equiv\text{Al} - \text{OH}$, denominados de aluminóis, em sua superfície, os quais podem reagir tanto com meios ácidos quanto com meios básicos, embora a carga superficial da alumina seja positiva [16, 18, 143].

A presença dos grupos funcionais $\equiv\text{Al} - \text{OH}$ na superfície da partícula de alumina propicia a formação de complexos com os metais pesados sem depender da presença de outros ânions complexantes [16 - 18, 21]. Segundo KOSMULSKI, M. [18], numa reação de alumina com os íons metálicos Cd^{2+} , o complexo mais provável de se formar é dado pela reação:



sendo esta reação responsável pela adsorção do Cd na superfície da alumina.

Está bem estabelecido, portanto, que a adsorção de íons metálicos em solução aquosa pela alumina é controlada pelo acesso aos grupos funcionais aluminóis e/ou a outros grupos funcionais adicionados intencionalmente à superfície da alumina e pelo valor pH da solução, resultando numa adsorção química característica [16 - 18, 21 - 22].

Nenhum resultado da capacidade máxima de adsorção de Cd, Cu e Zn na alumina foi reportado nas bibliografias pesquisadas [14, 16 - 18, 21 - 22].

3.3 O Adsorvente Cerâmico Caulim

Caulim é uma matéria - prima plástica, consistindo predominante do mineral caulinita, cuja fórmula química é representada por $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$ ou $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ou por $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, com 39,5% de Al_2O_3 , 46,5% de SiO_2 e 14% de H_2O em seu estado puro. Esta caulinita tem uma estrutura lamelar, com um arranjo de camadas na razão de uma camada tetraédrica composta de silício tetra coordenado para uma camada octaédrica composta de alumínio hexa coordenado. Na camada tetraédrica, o átomo de silício ocupa o centro do tetraedro, sendo rodeado por quatro átomos de oxigênio situados nos vértices. Na camada octaédrica, o átomo de alumínio é rodeado por dois átomos de oxigênio e quatro hidroxilas (-OH). Estas camadas (tetraédricas e octaédricas) são ligadas fortemente por uma ligação do tipo ponte de hidrogênio entre as hidroxilas da camada octaédrica e átomos de oxigênio da camada tetraédrica adjacente. Esta forte ligação resulta numa estrutura bem compactada, a qual é responsável pela área superficial relativamente baixa da caulinita, que varia entre 10 e 50 m^2/g [145 - 151].

A capacidade de troca catiônica do caulim origina da substituição isomórfica do silício (Si^{4+}) por alumínio (Al^{3+}) na camada tetraédrica, o que gera cargas negativas, as quais são denominadas de cargas estruturais permanentes e independentes do valor pH do meio. Também existe no caulim um outro tipo de carga, o qual origina da ionização dos grupos funcionais livres $\equiv\text{Al} - \text{OH}$ e $\equiv\text{Si} - \text{OH}$ presentes nas superfícies e nas bordas dos cristais bem como entre as camadas tetraédricas e octaédricas, o qual é denominado de cargas dependentes do valor pH do meio. Estas últimas cargas aumentam com o aumento do número de bordas, ou seja, com a diminuição do diâmetro dos cristais. Porém, a quantidade destes dois tipos de fontes de cargas é pequena, o que proporciona ao caulim uma baixíssima capacidade de troca catiônica, a qual ocorre por uma reação de complexação dos cátions metálicos com os grupos funcionais aluminóis ($\equiv\text{Al} - \text{OH}$), ca-

racterizando uma típica adsorção química e por uma troca catiônica nos sítios permanentemente carregados das camadas de silanóis ($\equiv\text{Si} - \text{OH}$) [18, 21 - 22, 145 - 151].

As características de adsorção para Cd, Cu e Zn em caulim são apresentadas aqui sem informar as condições em que foram obtidas, devendo-se, portanto, olhar os valores apresentados de capacidade de captura, a seguir, apenas como valores ilustrativos da já referida baixa capacidade de adsorção atribuída ao caulim.

WANG, J.-Y. et al. [19] reportam ter adsorvido 0,288 mg/g de Cd, 0,338 mg/g de Cu e 0,363 mg/g de Zn em seus experimentos de adsorção em caulim. YAVUZ, Ö., ALTUNKAYNAK, Y. e GÜZEL, F. [146] reportam uma capacidade máxima de adsorção de Cu em caulim de $\cong 11$ mg/g. MIRANDA-TREVINO, J. C. e COLES, C. A. [147] reportam ter adsorvido 0,67 mg/g de Cd e 0,55 mg/g de Zn em caulim. SURAJ, G., IYER, C. S. P. e LALITHAMBIKA, M. [149] reportam ter adsorvido 0,71 mg/g de Cd e 0,39 mg/g de Cu em caulim.

3.4 O Adsorvente Cerâmico Zeólita 4A

Zeólita é um aluminossilicato hidratado, cristalino, que pode ser representado pela fórmula química $\mathbf{M}_{(2/n)}\mathbf{O} \cdot \mathbf{Al}_2\mathbf{O}_3 \cdot \mathbf{xSiO}_2 \cdot \mathbf{yH}_2\mathbf{O}$, onde **M** representa um metal que, na maioria das vezes, pertence ao grupo dos metais alcalinos e alcalinos terrosos; **n** representa a valência de M; **x** representa o número de moles de SiO_2 ; e **y** representa o número de moles de água de hidratação [152 - 158].

A estrutura cristalina das zeólitas é formada, basicamente, de tetraedros de SiO_4 e de AlO_4 , ligados tridimensionalmente por meio de ânions de oxigênio compartilhados em seus vértices. Alguns átomos de Si, em diferentes posições, podem ser substituídos pelos átomos de Al, graças à similaridade de seus raios atômicos. Nesta substituição, no entanto, ocorre um desequilíbrio de cargas (Si é 4+ e Al é 3+) que pode ser compensado por cátions metálicos tais como Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , etc.. A concentração destes cátions é controlada pela concentração dos cátions de Al^{3+} . Assim, cada tipo de zeólita tem uma estrutura tridimensional

de tetraedros de SiO_4 e de AlO_4 determinada pela concentração de Al e Si [152 - 159].

As zeólitas naturais ou sintéticas têm um vasto campo de aplicação em função da sua estrutura cristalina singular, que lhe confere as seguintes propriedades [14, 152 - 159]:

- alto grau de hidratação, sem inchamento;
- água de hidratação removível sem destruir o seu arranjo estrutural;
- baixa densidade e grande volume de espaços vazios quando desidratadas;
- grande capacidade de troca catiônica;
- estrutura de poros e vazios com dimensões e formas estáveis mesmo após desidratação;
- capacidade de adsorver gases e vapores; e
- propriedades catalíticas.

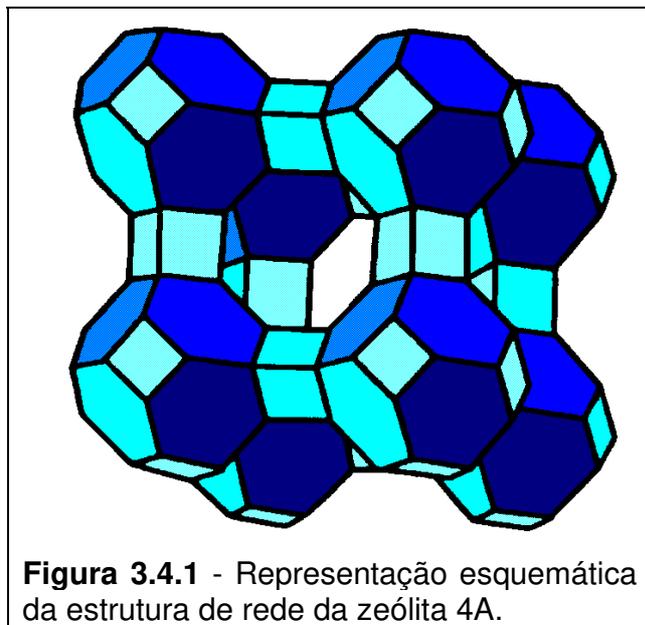
Existe uma variedade de espécies de zeólitas naturais, com nomes tais como: faujasita, mordenita, chabazita, erionita, clinoptilolita, analcina, etc.. Estas zeólitas naturais, normalmente, apresentam imperfeições estruturais, possuem uma variedade de cátions trocáveis de dimensões e grau de hidratação variáveis e agregam argilas e outras partículas de lama. Estas particularidades da zeólita natural podem levar ao bloqueio dos seus poros e canais, tornando as taxas de difusão lentas, com conseqüente diminuição da sua capacidade de troca catiônica. Para superar estas inconveniências há necessidade de sintetizá-las. Deste modo, aplicações específicas requerem, muitas vezes, zeólitas puras, monofásicas e com tamanho específico de poros e canais. Dentre as zeólitas sintéticas destacamos aquelas [24 - 25, 27, 34 - 35, 153 - 154, 156, 160 - 177]:

- de **baixo teor de sílica**. Significa uma zeólita com razão Si/Al variando entre 1 e 2. Possuem elevada capacidade de troca catiônica. A superfície destas zeólitas é altamente seletiva para água e para moléculas polares e polarizáveis. Sua estrutura de poros e canais pode ter tamanhos específicos, dependendo das suas condições de síntese. Por exemplo, zeólita 3A, sintetizada com K^+ , tem poros com 3 Å de diâmetro; **zeólita 4A**, sintetizada com Na^+ , tem poros e canais com diâmetros, respectivamente, de **4,2 Å** e **11,5 Å** (veja Figura 3.4.1),

com uma **superfície específica** reportada de 635 m²/g [31]; zeólita 5A, sintetizada com Ca²⁺, tem poros com 5 Å de diâmetro; e zeólita X, tem poros com 8 Å de diâmetro);

- de **teor intermediário de sílica**. Significa uma zeólita com razão Si/Al variando entre 1,5 e 3. Possui uma maior estabilidade térmica e maior resistência ao ataque ácido do que as zeólitas de baixo teor de sílica, em função da diminuição dos pontos sensíveis aos ataques químicos, representados pelos tetraedros AlO₄. Exemplo típico é a zeólita do tipo Y [34], cujos poros e canais medem, respectivamente, 7 a 8 Å e 13 Å;
- de **elevado teor de sílica**. Significa uma zeólita com razão Si/Al variando entre 10 e 100. Exemplos típicos: mordenita, ZSM-5, zeólita Beta, ZSM-48, etc.). Este tipo de zeólita ainda possui um pequena concentração de alumínio na rede, o que lhe permite alguma troca catiônica;
- de **sílica pura**. Não é, propriamente dito, uma zeólita, mas se encaixa na categoria de peneiras moleculares da zeólita. Possui elevada hidrofobicidade. Um exemplo típico é a silicalite; e
- **zeólitas modificadas quimicamente ou termicamente**. Exemplos típicos: Fe-Beta, B-Beta, Fe-ZSM-R, B-ZSM, MCM-41, B-MCM41, Fe-MCM-41, Ti-Si-MCM-48, Zn-Cu-MCM-48, Nb-MCM-41, etc..

Os sítios ativos da zeólita estão, portanto, na sua estrutura tridimensional composta de poros e canais carregados negativamente, em função da substituição parcial de Si⁴⁺ por Al³⁺. Tais sítios, no entanto, já



estão dispersos nos pontos de rede, devendo ser acessados via poros e

canais para sofrerem uma troca catiônica com os metais pesados de interesse ou simplesmente serem adsorvidos na superfície dos poros e canais [23, 27 - 28].

As características de adsorção para Cd, Cu e Zn em zeólitas são apresentadas aqui sem informar as condições em que foram obtidas, devendo-se, portanto, olhar os valores apresentados de capacidade de captura, a seguir, apenas como valores ilustrativos.

HAKAN, A. e KAYA, A. [23] encontraram que a zeólita natural clinoptilolita adsorveu 3 mg/g de Cd. HUI, K. S., CHAO, C. Y. H. e KOT, S. C. [32] adsorveram apenas 53 mg/g de Cu e 32 mg/g de Zn em zeólita 4A comercial. Em outra zeólita 4A comercial, BISKUP, B. e SUBOTIC, B. [33] determinaram uma capacidade máxima de adsorção de 305 mg/g de Cd e 143 mg/g de Cu.

3.5 Os Adsorventes Orgânicos: Biomassa da Alga Marinha *Sargassum sp.* e Álcool Polivinílico (PVA)

3.5.1 Biomassa da alga marinha marrom *Sargassum sp.*

Algas é um termo abrangente usado para denominar certos organismos que contenham clorofila e que realizem a fotossíntese para liberar oxigênio. Elas são incluídas no reino das plantas, porém diferenciando-se das plantas clorofilosas na sua maneira de reprodução sexual. As diferenças referidas são: - em uma alga unicelular os próprios organismos podem funcionar como gametas; - em certas algas multicelulares os gametas podem ser produzidos em compartimentos especiais ou gametângios; e - em outras algas multicelulares os gametângios são multicelulares, onde cada célula gametângica é fértil e produz gametas. Estas características estão ausentes em plantas vasculares e formam a base de estudo e classificação das algas [112].

Pode-se dizer, portanto, que uma característica comum a todas as algas é a clorofila **a**. Logo, a presença de outros fitopigmentos, diferentes da clorofila **a**, passa a ser característica de um determinado tipo de alga. Outra característica

comum importante é a existência de uma microporosidade na parede celular das algas, a qual é responsável pelo livre fluxo de moléculas e íons presentes em solução para dentro da matriz amorfa desta célula. Este livre fluxo de solução provoca um inchamento da partícula de biomassa com um efeito positivo (favorece a difusão dos íons metálicos até os sítios ativos) e outro negativo (aumenta a característica de cola das partículas, levando à obstrução dos poros entre partículas, o que requer aumento de pressão de bombeamento do efluente aquoso nos experimentos de biossorção em colunas de leito fixo). Deve-se acrescentar, também, que a natureza da reserva de polímeros sintetizados como um resultado da fotossíntese é uma característica importante e é a base da classificação das algas [12, 38, 108, 112, 121, 138].

Considerando o exposto, a classificação das algas assume que elas estão divididas nos seguintes tipos: *Cyanophyta*; *Prochlorophyta*; ***Phaeophyta***; *Chlorophyta*; *Charophyta*; *Euglenophyta*; *Chrysophyta*; *Pyrrhophyta*; *Cryptophyta*; e *Rhodophyta*. Cada um destes tipos de algas possui diferenças relacionadas: - aos produtos estocados para uso nos seus processos químicos e - à química de suas paredes celulares [112].

As **algas marrons**, por exemplo, pertencem à divisão das algas do tipo ***Phaeophyta***. A cor marrom destas algas é promovida por pigmentos contendo o carotenóide ***fucoxanthin*** e pela presença do **ácido tânico**. Clorofila ***a*** e ***c*** e β -caroteno são outros dois pigmentos presentes nestas algas. Nelas, os principais produtos estocados são: - o ***Laminaran***, que é uma mistura de polissacarídeos contendo glicose, composto predominantemente de β -1,3-glucopyranoside e o ***Mannitol***, que é um álcool ($C_6H_{10}O_7$) [112].

As **paredes celulares** das algas marrons são compostas de um **esqueleto fibrilar** e de uma **matriz amorfa** incrustada neste esqueleto. Este esqueleto é composto de celulose. A matriz amorfa é composta: - predominantemente de **ácido algínico** ou de seu sal, um **alginato de um metal alcalino ou alcalino terroso**, que é o nome comum dado a uma família de polissacarídeos lineares, os quais contêm os resíduos ácidos **1-4 β ligado-D Mannuronic** (representado por **M**) e **α -L-Guluronic** (representado por **G**) arrançados em uma ordem não regular,

do tipo blocos, ao longo da cadeia carbônica, numa estrutura conhecida por “**estrutura caixa de ovo**”, a qual lhe confere maior afinidade com os metais bivalentes e - de uma quantidade menor de polissacarídeos sulfatados denominados **fucoïdan**, que é um polissacarídeo ramificado de um éster sulfatado contendo, como principais constituintes, blocos de construção de L-fucose com 4-sulfatos [112, 118, 121, 137].

As algas marrons florescem em regiões que vão de regiões temperadas a regiões subpolares, onde elas exibem enorme diversidade de espécies e de morfologia. Por causa disto, elas são divididas em **ordens**, estas em **famílias** e estas em **gênero** e **espécies**. Existem 13 ordens de algas marrons. As ordens que interessam ao processo de adsorção são: **ordem Laminariales** e **ordem Fucales** [112].

As algas da **ordem Laminariales** são pardas e comuns no oceano Pacífico. São exploradas economicamente para aplicações que demandam certas propriedades por exemplo: - manutenção da água em alimentos congelados; - capacidade de gelatinizar instantaneamente pudins e geléias de sobremesa ou mesmo geléias explosivas; - capacidade de emulsificar materiais de vernizes; e - capacidade de estabilizar cerâmicos, barras de soldagem e produtos de limpeza [112].

As algas da **ordem Fucales** englobam a família “**Sargassaceae**” onde estão contidas algas do gênero **Sargassum**, aí localizando as algas: *Sargassum fluitans*, *Sargassum filipendula*, *Sargassum natans*, *Sargassum vulgare*, *Sargassum muticum*, **Sargassum sp.**, etc. [112], sendo esta última usada neste trabalho de tese.

A alga *Sargassum sp.*, portanto, estoca predominantemente *Laminaran*, além de cerca de 4 a 12 % de *Mannitol*. Sua matriz amorfa pode conter de 10 a 40% em peso de ácido algínico e uma quantidade pequena de *Fucoïdan*. A existência da parede celular e a química dos seus componentes (ácido algínico e *Fucoïdan*) dão a esta alga uma extraordinária capacidade de realizar o fenômeno da adsorção e, para ser mais específico, o fenômeno da biossorção, onde estão envolvidos mecanismos de atração eletrostática e de formação de complexos [112,

118, 122].

Quando nos referimos à química dos componentes representados pelo ácido algínico e pelo *Fucoïdan*, estamos falando da existência de certos grupos funcionais ácidos destas substâncias, os quais têm sido usados para explicar os mecanismos de captura e segregação de metais pesados de uma solução aquosa. Nestes componentes, os grupos funcionais ácidos mais abundantes são: - os **grupos carboxílicos**, $R - COO^-$, os quais fazem parte dos já referidos resíduos ácidos 1-4 β ligado-*D Mannuronic* (representado por M) e α -*L-Guluronic* (representado por G) do ácido algínico, representando cerca de 70% dos grupos funcionais, com capacidade máxima de captura de metais pesados em uma faixa de pK_o entre 3,5 e 5,0 e - o **ácido sulfônico**, $R - SO_4^-$ do *Fucoïdan*, com capacidade máxima de captura de metais pesados em uma faixa de pK_o entre 1,0 e 2,5. **Grupos funcionais hidroxilas**, **OH**, também estão presentes nestes polissacarídeos, mas eles são menos abundantes e se tornam carregados negativamente somente em um valor pH maior do que 10, jogando, portanto, um papel secundário na captura de metais pesados em baixos valores de pH [12, 108, 112, 121 - 122, 124, 137].

Os principais sítios ativos de uma biomassa são, portanto, os grupos funcionais carboxílicos, onde ocorreriam mecanismos de formação de complexos através de uma **troca catiônica** (também denominada de **adsorção eletrostática** ou de **adsorção não específica**) entre os íons de metais leves associados aos grupos carboxílicos e os metais pesados presentes numa solução aquosa. Chama-se a atenção, no entanto, que o mecanismo de ligação metal pesado - biomassa (ou **metal pesado - adsorvente cerâmico**) é mais amplo e complexo, envolvendo: - ligações físicas do tipo forças eletrostáticas ou do tipo forças de London - van der Waals (**adsorção física**); - ligações químicas dos tipos iônicas e covalentes (também conhecidas por **adsorção química** ou **adsorção específica**, onde a troca iônica pode envolver formação de complexos por quelação); e - aprisionamento (**microprecipitações**) em capilaridades e poros de adsorventes cerâmicos e aprisionamento (**microprecipitações**) em capilaridades inter e intrafibrilar e nos espaços da rede estrutural de polissacarídeos presentes nas biomassas. Existe, portanto, um mecanismo de: - **adsorção**, caracterizado por ligações físi-

cas; - **sorção**, caracterizado por ligações químicas; e - **aprisionamento por microprecipitações**. Tais mecanismos são dependentes do gradiente de concentração de metais pesados e da difusão destes metais pesados dentro do adsorvente. Estes mecanismos estão inclusos no termo **biossorção**, o qual descreve um processo de remoção de metais pesados de uma solução aquosa por ligações passivas (físicas e químicas) dos íons dos metais pesados à biomassa de organismos mortos. Esta definição de biossorção implica que o mecanismo de remoção não é metabolicamente controlado, pois, se o fosse, não se chamaria mais de biossorção, mas, sim, **bioacumulação**, já que tal processo é ativo e a remoção dos metais pesados requer a existência de uma atividade metabólica do organismo vivo [3, 11 - 12, 112, 116, 121, 124, 137 - 138, 144].

As características de biossorção para Cd, Cu e Zn na biomassa, particularmente na biomassa *Sargassum sp.*, são apresentadas aqui sem informar as condições em que foram obtidas, devendo-se, portanto, olhar os valores apresentados de capacidade de captura, a seguir, apenas como valores ilustrativos da alta capacidade de captura de metais pesados atribuída às biomassas.

Resultados experimentais mostram que a captura de metais pesados por algas não excede cerca de 2 mmol/g. Isto significa que, no tratamento de soluções aquosas contendo Cd ou Cu ou Zn, teríamos, respectivamente, o seqüestro de 224,8 mg/g, 127,1 mg/g e 130,7 mg/g [12, 103, 108, 112, 133, 137].

3.5.2 Álcool polivinílico (PVA)

O PVA, Álcool polivinílico, é um composto orgânico fornecido pela firma HOECHST sob a especificação MOWIOL 56-98. Trata-se de um polímero proveniente da transformação do monômero acetato de vinila, $C_4H_6O_2$, primeiramente no composto acetato polivinílico, $(C_4H_6O_2)_n$, e, posteriormente, deste, via reação de saponificação com metanol, CH_3OH , no álcool polivinílico, $(C_2H_4O)_n$ [178].

Dependendo do grau de polimerização e de saponificação, obtém-se tipos diferentes de PVA quanto à tendência de cristalização, especialmente quanto à viscosidade na solução aquosa. Assim, o número 98 em MOWIOL 56-98 significa

um grau de saponificação de 98% molar, o qual causa um alto grau de cristalinidade e uma baixa solubilidade em água à temperatura ambiente. No entanto, à medida que a temperatura aumenta para cerca de 95 °C as partículas sólidas do PVA vão deformando até serem destruídas, resultando na dispersão das moléculas de PVA no meio aquoso, formando uma solução com o teor de PVA desejado. O número 56 é uma medida relativa para o grau de polimerização, informando sobre a viscosidade de uma solução aquosa com 4% do MOWIOL 56-98 a 20 °C, significando uma viscosidade de $56 \cdot 10^{-3} \text{Pa}\cdot\text{s}$ [178]. Esta viscosidade alta facilita o gotejamento das esferas adsorventes.

O PVA é usado como uma cola de partículas individuais de um adsorvente, visando aumentar a resistência mecânica do aglomerado resultante, já que seus grupos hidroxilas sofrem uma reação nucleofílica com ânions acídicos tais como Cl^- , NO_3^- , etc., na presença de um meio amoniacal, levando suas moléculas a estabelecerem uma ligação química cruzada com a superfície das partículas adsorventes [38, 86, 138].

JEON, C., PARK, J. Y. e YOO, Y. J. [38] demonstram que a imobilização de partículas adsorventes com o auxílio do PVA causou uma queda na capacidade adsorvativa de 30%. Relatam, também, que os grupos hidroxilas do PVA foram responsáveis por capturar 30 mg/g de Pb^{2+} em um valor pH de 4.

3.6 Parâmetros Importantes e Influentes na Capacidade de Captura de Metais Pesados por um Adsorvente

O fenômeno da adsorção que acontece quando colocamos em contato um adsorvente e uma solução aquosa contendo, como adsorvatos, íons ou moléculas de metais pesados é regido por um mecanismo de: - **adsorção**, caracterizado por ligações físicas; - **sorção**, caracterizado por ligações químicas; e - **aprisionamento (microprecipitações)**. Vimos, também, que tais mecanismos são dependentes do gradiente de concentração de metais pesados e da facilidade de difusão destes metais pesados dentro do adsorvente. Estas duas dependências fazem parte de um conjunto de parâmetros ou condições específicas que irão ditar a extensão da

adsorção de um metal pesado num adsorvente. Podemos dizer, portanto, que a extensão da adsorção de um adsorvato em um adsorvente, sob condições específicas, é característica de cada sistema adsorvato - adsorvente. Estas condições específicas dizem respeito a: - temperatura; - concentração de metais pesados; - competição entre os metais; - pH; - tipo de ânions e cátions presentes; - raio de hidratação do cátion metálico; - agitação do sistema fluido - adsorvente; - tamanho de partícula do adsorvente; - acessibilidade dos poros; - grau de inchamento do adsorvente; - resistência iônica; - e se a adsorção é realizada em bateladas ou em colunas de leito fixo ou em colunas de leito móvel ou em colunas de leito fluidizado ou em tanques de fluxo contínuo [141]. Assim, no estabelecimento da capacidade adsorvativa do nosso adsorvente é importante estabelecer como estas condições específicas podem afetar esta capacidade de adsorção. Antes, porém, é importante estabelecer a nossa compreensão sobre alguns termos colocados aqui, tais como: formação de complexos, quelatação, complexos de esfera interna e complexos de esferas externa, os quais influem nas características de difusão dos íons de metais pesados e na afinidade do adsorvente com tais íons.

3.6.1 Formação de complexos no sistema adsorvente - adsorvato

A difusão do adsorvato através da rede de microporos do adsorvente até os sítios ativos depende do tamanho e forma do íon ou molécula do adsorvato. Isto significa que deveremos ter condições de pH, concentração, temperatura, etc. apropriadas para ter formas complexadas dos adsorvatos que facilitem o seu acesso aos sítios ativos e captura. Assim, formas complexadas dos adsorvatos são importantes não só na questão da solubilidade do adsorvato, mas também no tocante ao tamanho e formato do complexo resultante, já que eles devem se difundir através da rede de microporos do adsorvente até os sítios ativos. Este assunto será explorado um pouco mais, para tornar esta relação clara e bem exemplificada. Para fazer esta exploração é preciso considerar que tais adsorvatos podem ser compostos de coordenação [112, 179 -180].

Compostos de coordenação são convencionalmente considerados serem formados de um átomo ou íon central circundado por uma série, usualmente 2 a 9, de outros átomos, íons ou pequenas moléculas, série esta denominada **ligante (L)**. Este conjunto de átomos é denominado de **complexo** e se carregado, de **íon complexo** [112, 179 -180].

A série de ligantes coordenada ao átomo central pode ser formada por átomos simples; por conjuntos de átomos; ou por arranjos elaborados de átomos. Os compostos SiF_6^{2-} , $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, PF_6^- , $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, CoCl_4^{2-} são denominados de complexos. Já o composto $\text{Cr}(\text{CO})_6$ pode ser considerado um complexo ou uma molécula. Outros exemplos de moléculas são SiF_4 e SF_6 . A diferença entre uma molécula e um complexo está no fato de ser carregada ou não. Mas esta diferenciação é irrelevante, já que existem outros complexos sem cargas, tais como $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$. Pode-se dizer que moléculas são, na realidade, complexos que possuem carga nula, ao invés de carga positiva ou negativa. Pode-se, então, definir um complexo, num sentido mais amplo, como qualquer espécie química, carregada ou não, na qual um átomo central é circundado por uma série de átomos estranhos ou átomos ligantes [112, 179 -180].

Os complexos têm estruturas dependentes do número de coordenação (que é o número de ligantes unidos ao átomo central) e da geometria da coordenação (que engloba o arranjo geométrico destes átomos ligantes e a conseqüente simetria do complexo) [112, 179 -180]:

- Para um número de coordenação igual a **2**, existem duas possibilidades geométricas, uma linear e a outra encurvada, com suas simetrias definidas. Este número de coordenação é encontrado em numerosos compostos moleculares de elementos divalentes. Em função da estequiometria, no entanto, pode acontecer que os ligantes formem pontes entre dois átomos centrais, aumentando o número de coordenação;
- Para um número de coordenação igual a **3**, existem dois arranjos simétricos, um planar e outro piramidal. São encontrados entre moléculas formadas por elementos centrais trivalentes. Entre complexos dos elementos metálicos este número de oxidação é raro, porque em compostos do tipo MX_3 as estruturas

formadas têm ligantes compartilhantes do mesmo metal, o que eleva o número de coordenação;

- Para um número de coordenação igual a **4**, existem três geometrias principais, uma tetraédrica (a mais comum), uma quadrática e a outra com arranjo irregular. Este tipo de coordenação é característico dos elementos que não são de transição, incluindo aí, na sua maioria, compostos com carbono;
- Para um número de coordenação igual a **5**, existem duas geometrias caracterizadas por poliedros definidos pelos ligantes, os quais podem formar uma bipirâmide trigonal ou uma pirâmide quadrática;
- Para um número de coordenação igual a **6**, este é, talvez, o número de coordenação mais comum, onde os ligantes estão localizados nos vértices de um octaedro ou no de um octaedro distorcido, o qual pode ser tetraédrico ou rômboico ou trigonal distorcido. Pode acontecer, também, uma geometria de um prisma trigonal;
- Para um número de coordenação igual a **7**, existem três importantes arranjos geométricos, um bipiramidal pentagonal, um octaédrico encoberto e outro formado de um prisma trigonal encoberto;
- Para um número de coordenação igual a **8**, os arranjos geométricos existentes são os de um cubo e aqueles originados de sua distorção (antiprisma quadrado e dodecaedro triangulado). Outros arranjos existentes são: hexagonal bipiramidal, prisma trigonal duplamente encoberto e antiprisma trigonal duplamente encoberto; e
- Para um número de coordenação igual a **9**, existem dois arranjos geométricos: prisma trigonal triplamente encoberto e antiprisma quadrado encoberto.

Números de coordenação superiores a 9 são raros e restritos aos íons metálicos de maior tamanho, com geometria ainda não tão bem delineada [179 - 180].

O **Cd** pode assumir coordenação 4 (por exemplo no complexo $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$) ou 6 (por exemplo no complexo CdCl_2). O **Cu** pode assumir coordenação

nação 2 (por exemplo no complexo CuCl_2^-) ou 4 (por exemplo no complexo $(\text{NH}_4)_2[\text{CuCl}_4]$) ou 6 (por exemplo no complexo CuCl_2). O **Zn** pode assumir coordenação 4 (por exemplo no complexo ZnCl_2) ou 6 (por exemplo no complexo $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$) [179].

Na formação de um complexo, um ligante, que pode ser uma molécula ou um íon, tem, no mínimo, um par de elétrons que pode ser doado, por isto é chamado de base de Lewis ou nucleófilo, segundo a química orgânica. Exemplos de ligantes da química inorgânica são H^- , F^- , Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-} e da química orgânica são CH_3^- e C_6H_5^- [179 -180].

Existem duas classes principais de ligantes [179]:

- ligantes clássicos ou simples doadores, os quais atuam como doadores de pares eletrônicos a um íon ou molécula receptores, formando complexos com todos os tipos de ácidos de Lewis, íons metálicos ou moléculas e
- ligantes não clássicos, também denominados ligantes de ligação π ou ligantes ácidos π , os quais formam complexos, basicamente, com átomos de metais de transição. Esta interação ocorre por causa das propriedades especiais de ambos, metal e ligante. O metal tem o orbital d que pode ser utilizado na ligação; o ligante tem ambos, orbitais com capacidade doadora e receptora.

Ligantes podem, também, ser classificados eletronicamente, isto é, de acordo com o número de elétrons com que eles contribuem para um átomo central quando, então, estes ligantes são vistos como espécies neutras. Assim, os átomos ou grupos de átomos que podem formar uma ligação covalente simples são vistos como doadores de um elétron, por exemplo, F, SH e CH_3 . Qualquer composto com um par de elétrons é um doador de 2 elétrons, por exemplo, $:\text{NH}_3$ e $\text{H}_2\text{O}:$. Grupos que podem formar uma ligação simples e ao mesmo tempo doar podem ser considerados um doador de 3 elétrons, por exemplo, íon acetato, o qual pode ser, também, doador de apenas 1 elétron. Uma molécula com dois pares de elétrons, por exemplo, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, pode ser considerada como um doador de 4 elétrons e assim por diante [179].

Um terceiro modo de classificar ligantes é através da estrutura formada,

isto é, o número de conexões formadas com o átomo central. Onde somente um átomo se torna ligado, o ligante é denominado unidentado, por exemplo, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, AlCl_4^- e $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Quando o ligante torna-se ligado por dois ou mais átomos ele é bidentado, tridentado, tetradentado, etc. e a formação destes complexos é chamada de **quelação**. Os ligantes bidentados, quando ligados completamente a um átomo são denominados quelatos, por exemplo, $\text{CH}_2\text{-H}_2\text{N - M - NH}_2\text{-CH}_2$ [112, 179].

O ligante pode funcionar como formadores de pontes. Em muitos casos eles servem como ligantes de pontes unidentados. Isto significa que há somente um átomo ligante que forma duas ou mesmo três ligações com diferentes átomos do metal [179].

Uma outra classificação do ligante pode ser feita de acordo com a natureza do átomo doador do ligante. Tais átomos doadores podem ser carbono (como nos compostos CO , $n\text{-C}_5\text{H}_5$, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$), nitrogênio (NO_2^- e NO), oxigênio (H_2O ; Ph_3PO , onde $\text{Ph} = \text{Phenyl} = \text{C}_6\text{H}_5$; e SO_4^{2-}), enxofre, etc. [179].

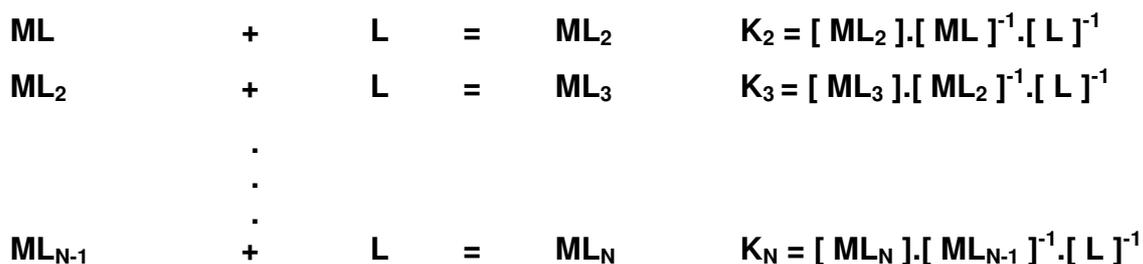
Pode-se ver, então, a formação dos precursores dos adsorvatos provenientes de um sal (nitratos, sulfatos, acetatos, carbonatos) do metal como se fosse a formação de complexos. Assim, **um íon metálico dissolvido em água é um complexo, formando, pois, um aqua-íon**. A natureza deste aqua-íon é mais ou menos acídica, isto é, eles dissociam segundo a equação:



onde **M** representa um metal, **n** representa a valência e **x** representa o número de moléculas de água complexando o metal. Isto leva a acidez dos aqua-íons a variar enormemente de um aqua-íon para outro [179].

A estabilidade termodinâmica de uma espécie complexada é uma medida da extensão até onde esta espécie se forma a partir de outras espécies ou até onde é transformada em outra espécie sob certas condições (temperatura, pH, etc.), quando o sistema atinge o equilíbrio químico. O sistema em equilíbrio químico pode ser descrito esquematicamente do seguinte modo [179 -180]:





onde **N** representa o número máximo de coordenação do íon metal **M** com o ligante **L** e **K** é a constante de equilíbrio da reação. Existirão N situações de equilíbrio, sendo que N pode variar de um ligante para outro. Na representação acima, de formação de um complexo, omitiu-se as moléculas de água e os sinais do ligante e do metal.

Na formação de um complexo, à medida que o ligante L é adicionado à solução de M, forma-se primeiro o complexo ML numa velocidade de reação muito maior que a dos outros complexos na seqüência mostrada acima. Mais e mais adição de L leva à formação de ML₂ cuja velocidade de reação é maior do que a dos outros complexos que o seguem e assim por diante, até atingir o complexo de mais alta coordenação ML_N, onde altas concentrações de L garantem, na prática, a inexistência dos outros complexos. A estabilidade desses complexos contendo ligantes bidentados quelando o metal é maior do que a daquele que contém ligantes unidentados. Por sua vez, ligantes macrocíclicos n-dentados dão complexos mais estáveis do que aqueles formados por ligantes n-dentados em cadeia aberta [179 -180].

Os termos complexos de esfera interna e complexos de esfera externa são usados para distinguir a natureza da ligação sorvato - adsorvente, se predominantemente covalente (complexos de esfera interna, característicos dos metais da primeira e segunda série de transição, onde estão presentes Cd, Cu e Zn) ou eletrostática (complexos de esfera externa). Ligantes com natureza covalente atuam numa posição imediatamente adjacente ao cátion metálico. Nos ligantes com natureza eletrostática, íons de carga oposta são atraídos e aproximam-se uns dos outros até uma distância crítica, formando efetivamente um par de íons. Em complexos de esfera externa, o íon metálico ou os ligantes ou ambos geralmente retêm suas águas de coordenação quando o complexo é formado, isto é, o íon metálico e o ligante são mais frequentemente separados por uma ou mais

tálico e o ligante são mais frequentemente separados por uma ou mais moléculas de água [34, 112, 131, 179 -180].

3.6.2 Influência do valor pH na capacidade adsortiva do sistema adsorvente - adsorvato

O pH da solução do metal (adsorvato) é de extrema importância no processo de adsorção, pois é ele que define o tipo de espécies químicas presentes. Por exemplo, poderíamos ter diferentes complexos metálicos de Cd ou de Cu ou de Zn, como descrito no item 3.6.1, cujos tamanhos poderiam obstruir, total ou parcialmente, a microporosidade do adsorvente, o que refletiria na capacidade total de adsorção de cada um destes três metais bem como diminuiria suas afinidades pelos sítios ativos nos adsorventes [11, 50 - 51, 53, 63 - 65, 82, 93, 103, 118, 121, 133, 179 - 180].

O pH tem um outro efeito. Ele promove a ionização dos sítios ativos no adsorvente. Já vimos que: - os grupos carboxílicos, R-COOH, são atuantes em um valor pH que contempla sua dissociação e que está entre 3,5 e 5,0; - os grupos do ácido sulfônico, R - SO₄⁻, são atuantes em um valor pH que contempla sua dissociação e que está entre 1,0 e 2,5; e - os grupos hidroxilas, OH, se tornam carregados negativamente somente em um valor pH maior do que 10, sendo inoperantes na adsorção em valores pH menores. Logo, a ligação dos cátions dos metais pesados aos sítios ativos acontece na faixa de pH compreendida entre 2,5 e 5,0 e é determinada, em primeiro lugar, pelo estado de dissociação dos grupos R-COOH e R - SO₄⁻ [11, 52 - 53, 55, 63 - 65, 82, 93, 103, 112, 121, 124, 133, 179]. HUI, K. S., CHAO, C.Y. H. e KOT, S. C. [32] chamam a atenção para a ionização dos grupos hidroxilas superficiais (Si - OH e Al - OH) da zeólita em meio aquoso e para a possibilidade de ocorrer microprecipitações nos poros e canais desta zeólita dependendo do valor pH.

A biossorção de Cd, Cu e Zn por biomassa de alga marinha mostrou ser efetiva em um valor pH aproximadamente igual a 4,5, já que este valor de pH maximiza a dissociação do grupo carboxílico, o principal sítio ativo da biomassa [112,

132, 181]. Esta adsorção para a o PVA mostrou ser efetiva num pH igual a 4,0 [38]. A adsorção destes metais em zeólita (natural e sintética) ou em caulim ou em alumina mostrou um aumento significativo em valores pH entre 3 e 5, embora este aumento de captura dos metais pesado tenha prosseguido até um valor de pH igual a 8. Deve-se salientar, ainda, que a escolha do valor pH ótimo para a captura de metais pesados deve levar em conta, também, a possibilidade deste valor pH contribuir para a solubilização de constituintes do adsorvente que venham a acarretar diminuição da capacidade de captura ou por perda de constituintes importantes (caso do alginato) e/ou por obstrução da porosidade entre partículas por estes mesmos constituintes [16, 18, 20 - 23, 32 - 33, 63 - 65, 82, 93, 103, 121, 133, 147 - 149, 151].

O valor pH influencia fortemente o **comportamento de eluição (dessorção)** do metal pesado do adsorvente. Neste caso, é importante abaixar o pH de modo a favorecer a competição de íons H_3O^+ pelos sítios ativos com os metais pesados adsorvidos, o que favorece o retorno dos cátions dos metais pesados à solução aquosa de recuperação dos metais pesados [55, 63 - 65, 76, 103].

Assim, a escolha do valor pH para realização dos experimentos de captura de Cd, Cu e Zn no adsorvente desenvolvido levará em consideração as influências relatadas acima. Adicionalmente, levaremos em conta a faixa de pH na qual os rejeitos industriais se apresentam, a qual, normalmente, está entre 3 e 5.

3.6.3 Influência dos parâmetros concentração de metais pesados, temperatura, presença de ânions e cátions e suas capacidades de hidratação, resistência iônica e tamanho de partícula do adsorvente na capacidade adsortiva do sistema adsorvente - adsorvato

CONCENTRAÇÃO DE METAIS PESADOS

A força promotora de ligação dos íons H_3O^+ , NH_4^+ e dos íons metálicos presentes numa solução aquosa a um sítio ativo é a diferença de concentração de um íon em relação ao outro [23, 121, 133, 141]. Isto significa que a determi-

nação da afinidade e a competitividade de um cátion metálico em relação a outro pelos sítios ativos do adsorvente demanda que ambos estejam equimolarmente distribuídos na solução aquosa ou que a concentração de um aumente em relação à do outro ou que a característica de adsorção seja feita para cada íon individualmente (onde se considera a influência da relação tamanho do aqua-íon versus tamanho dos poros versus acesso aos sítios ativos [27]), nas mesmas condições experimentais (temperatura, pH, etc.), de modo a avaliar a máxima capacidade de adsorção deste íon particular com o aumento da concentração de metal pesado na solução aquosa [49, 55, 65, 103, 114, 119].

TEMPERATURA

A temperatura do meio de adsorção pode ser importante para mecanismos dependentes de energia, o que muitas vezes tem sido observado não ser o caso dos mecanismos envolvidos em adsorção, os quais são, na maioria das vezes, processos exotérmicos, onde um aumento de temperatura pode levar a uma diminuição da capacidade adsortiva. Mas há registros de casos de adsorção que envolve processos endotérmicos [65, 93, 103, 133]. Deve-se considerar, no entanto, que, independente do processo ser exotérmico ou endotérmico, um aumento de temperatura pode favorecer um deslocamento das moléculas de água dos aqua-íons, diminuindo o seu raio de hidratação, o que favorece a difusão deste aqua-íon, viabilizando a sua captura por sítios ativos antes indisponíveis e, com isto, aumentando a capacidade de captura de metais pesado pelo adsorvente [27, 31].

Constata-se, no entanto, que a capacidade adsortiva parece não ser afetada na faixa de temperatura entre 20 °C e 35 °C [5, 11, 51, 118, 132, 136].

PRESENÇA DE ÂNIONS E OUTROS CÁTIONS E SUAS CAPACIDADES DE HIDRATAÇÃO

Um número significativo de ânions é encontrado, frequentemente, junto

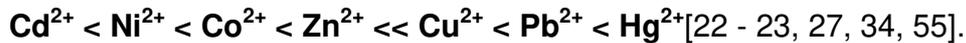
com os íons de metais pesados num efluente industrial líquido. Por exemplo, Cl^- , NO_3^- , CH_3COO^- (acetato) e EDTA^1 . Os ligantes Cl^- , NO_3^- e CH_3COO^- não inibem significativamente a captura de íons de metais pesados pelo adsorvente. Já o EDTA, sim e o faz complexando e capturando os íons de metais pesados preferencialmente, antes que eles possam difundir no adsorvente [49, 118].

PADILHA, F. P., DE FRANÇA, F. P. e DA COSTA, A. C. A. [131] mostram que ligações químicas com Cl^- ou SO_4^{2-} afetam a esfera de coordenação do metal e, portanto, afetam a carga total do cátion metálico. Íons Cl^- reagem segundo o mecanismo de esfera externa, devido a sua alta capacidade de doar elétrons e causar leve perturbação na esfera de hidratação quando presente no meio aquoso. Já os ânions – COO^- (carboxílicos) e SO_4^{2-} são conhecidos por reagirem pelo mecanismo de esfera interna, embora o ânion SO_4^{2-} cause uma perturbação muito maior. O ânion NO_3^- é um ligante fraco em solução aquosa e se comporta basicamente da mesma maneira como o ânion Cl^- , no entanto, ele causa menos perturbação na esfera de hidratação do cátion quando se compara com o ânion SO_4^{2-} , o que favorece sua interação com os sítios R-COOH da biomassa. Uma comparação do efeito causado pelo aumento da concentração dos ânions nitrato, sulfato e cloreto em solução contendo Zn mostrou que a captura do Zn pelo adsorvente reduziu em: - 85%, na presença de sulfato; - 51%, na presença de cloreto; e - 10%, na presença de nitrato. Este resultado mostra que a capacidade de hidratação tanto de ânions quanto de cátions é um fator determinante na capacidade adsortiva metal - adsorvente.

A força de ligação das moléculas de água a ânions e a alguns cátions está bem estabelecida na série de Hofmeister [182]. Ele apresenta a seguinte série decrescente dos ânions mais fortemente hidratados: **citrato³⁻ > sulfato²⁻ > fosfato²⁻ > F⁻ > Cl⁻ > Br⁻ > I⁻ > NO₃⁻ > ClO₄⁻** e, também, a seguinte série crescente dos cátions mais fortemente hidratados: **N(CH₃)₄⁺ < NH₄⁺ < Cs⁺ < Rb⁺ < K⁺ < Na⁺ < H⁺ < Ca²⁺ < Mg²⁺ < Al³⁺**. Assim, o resultado para o Zn e a série dos ânions mostram que um cátion metálico associado ao nitrato tem maior potencial de ser adsorvido do que um cátion associado com cloreto ou com sulfato [131]. Já a série

¹ EDTA: EthyleneDiamineTetraAcetate é um conhecido e importante composto quelante [179].

dos cátions mostra que cátions fracamente hidratados como NH_4^+ e Cd^{2+} são fortes competidores com outros cátions na preferência de ligação com os sítios ativos do adsorvente, uma vez que alguns dos cátions de metais pesados apresentam a seguinte ordem crescente de força de hidratação:



Alguns dos cátions hidratados, referidos aqui, apresentam as seguintes entalpias de hidratação: Cd^{2+} , $-1.807 \text{ kJmol}^{-1}$; Cu^{2+} , $-2.100 \text{ kJmol}^{-1}$; Zn^{2+} , $-2.046 \text{ kJmol}^{-1}$; Mg^{2+} , $-1.921 \text{ kJmol}^{-1}$; Ca^{2+} , $-1.577 \text{ kJmol}^{-1}$; Na^+ , -406 kJmol^{-1} ; K^+ , -322 kJmol^{-1} ; e H^+ , $-1.091 \text{ kJmol}^{-1}$ [179].

Os raios dos cátions hidratados de **Cd**, **Cu** e **Zn** são, respectivamente, $5,5 \text{ \AA}$, $4,19 \text{ \AA}$ e $4,3 \text{ \AA}$, basicamente do mesmo tamanho da janela de $4,2 \text{ \AA}$ da zeólita 4A, o que poderia impedir a sua difusão na rede microporosa da zeólita 4A ou de uma biomassa e a realização da troca catiônica [13, 24, 27, 32, 34].

RESISTÊNCIA IÔNICA

A presença de altas concentrações do eletrólito Na^+ num meio aquoso, contendo metais pesados, gera alta resistência iônica, o que reduz a captura dos metais pesados pelo adsorvente. Assim, a mudança da resistência iônica influencia a adsorção no mínimo de duas maneiras: - por afetar o potencial interfacial e, portanto, a atividade dos íons do eletrólito e da adsorção e - por afetar a competição dos íons do eletrólito e ânions de adsorção pelos sítios de sorção disponíveis. O sódio não será ligado covalentemente e, portanto, não competirá diretamente com a ligação covalente do metal pesado pelo adsorvente. Logo, o efeito da resistência iônica pode ser explicado como o resultado da competição de Na^+ com os íons dos metais pesados por ligações eletrostáticas ao adsorvente [18, 36, 51 - 52, 82].

Em processos reais, diferentes espécies de sais estão misturadas num efluente aquoso, aumentando a sua resistência iônica. Em alta resistência iônica, sítios de adsorção são circundados por íons de carga contrária, onde eles per-

dem, parcialmente, sua carga e isto enfraquece a força de ligação por uma interação eletrostática. Assim, este efeito pode tornar o mecanismo de troca iônica inativo entre o íon do metal pesado e os sítios ativos do adsorvente [36, 51, 118].

O aumento da força iônica inibe a captura do metal pesado Zn, pois este se liga mais fracamente aos sítios ativos do adsorvente. O contrário acontece com o Cu que liga fortemente com os sítios ativos do adsorvente, sendo sua captura por estes sítios praticamente insensível ao aumento da força iônica [36]. Sobre o efeito no Cd, nada foi encontrado nas publicações pesquisadas.

TAMANHO DE PARTÍCULA DO ADSORVENTE

A aplicação industrial do processo de adsorção requer o uso de sistemas contínuos para tratar grandes volumes de efluentes líquidos, do tipo coluna de leito fixo. Uma tal coluna permite a realização de um processo eficaz envolvendo operações cíclicas de sorção - dessorção, já que tal processo usa melhor a diferença de concentração de metais pesados entre meio aquoso - adsorvente, a qual é reconhecidamente a força promotora da adsorção do metal pesado no adsorvente, do que o faz sistemas em bateladas, os mais usados para os estudos iniciais de adsorção num novo adsorvente. Usando um tal processo contínuo, exploramos melhor a capacidade máxima de adsorção do adsorvente e geramos um efluente líquido muito mais empobrecido de metais pesados [5, 25, 35, 96, 99, 113, 123 - 124, 127 - 128, 131, 135 - 136].

Esse resultado melhor no processo contínuo só é possível se preservamos as partículas do adsorvente com o menor tamanho possível dentro de um aglomerado esférico, preferencialmente, e facilmente acessíveis pelos íons de metal pesado, para permitir o máximo de adsorção em seus sítios ativos. Acrescente-se, a isto, a necessidade de inibir a lixiviação de constituintes importantes destas partículas que possam diminuir a capacidade adsorviva das partículas adsorventes através da perda de sítios ativos nestes constituintes ou através do bloqueio de poros entre partículas, causado por tais constituintes, o que inibe a difusão dos metais pesados até os sítios ativos remanescentes na partícula ad-

sorvente [4, 25, 27, 33 - 35, 39, 50, 121, 124, 137 - 138].

3.7 Capacidade Máxima de Captura de Metais Pesados, Seletividade do Adsorvente pelos Íons de Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} e Representação do Comportamento Cinético do Adsorvente

Uma aplicação do fenômeno da adsorção em processos contínuos de tratamento de grandes volumes de efluentes líquidos industriais, contendo metais pesados, requer a construção de um certo número de colunas de tratamento do sistema efluente líquido - adsorvente, onde a purificação do efluente líquido vai se processar. As dimensões e número de colunas vão depender da máxima capacidade adsorviva disponível no adsorvente, da afinidade do metal pesado com os sítios ativos do adsorvente e da velocidade em que a adsorção ocorre. Portanto, há necessidade de realizar experimentos de adsorção variando a concentração de metal pesado no efluente líquido em condições controladas de T, pH, força iônica, presença de outros cátions, etc., para se determinar a capacidade de captura efetiva do metal pesado pelo adsorvente, a afinidade do metal pesado com o adsorvente e a competição entre os cátions metálicos. Para estas determinações existem modelos matemáticos bem estabelecidos (modelos de Langmuir e Freundlich) [52, 55, 66, 73, 76, 84 - 85, 93, 102, 104, 112, 117, 121, 124, 130, 133, 141, 144], os quais favorecem, também, avaliar os mecanismos de adsorção operantes. A cinética de adsorção pode ser determinada através de experimentos nas mesmas condições controladas referidas acima, nos quais se analisa quanto tempo uma determinada concentração de metal pesado levou para saturar completamente os sítios ativos do adsorvente. Para esta avaliação cinética existe um modelo matemático bastante utilizado, proposto por HO, Y. S. e MCKAY, G. [142].

3.7.1 Determinação da capacidade efetiva e máxima e da afinidade dos metais pesados no sistema adsorvente - adsorvato

MODELO LANGMUIR

As isotermas de adsorção de Langmuir [52, 55, 66, 73, 76, 84 - 85, 93, 102, 104, 112, 117, 121, 124, 130, 133, 141, 144] são, tradicionalmente, usadas para a determinação: - das capacidades efetiva (limitada à saturação dos sítios ativos acessados) e máxima (teórica, representando o acesso a todos os sítios do adsorvente) e - da afinidade, embora tenham sido desenvolvidas, originalmente, para descrever adsorção na interface gás - sólido de carvão ativado.

As isotermas de Langmuir consideram que [112, 141]:

- a ligação do adsorvato à superfície do sólido é feita, primariamente, por forças físicas do tipo forças eletrostáticas ou por forças de London-van der Waals;
- todos os sítios ativos do adsorvente possuem igual afinidade pelo adsorvato;
- a adsorção é limitada à formação de uma monocamada, ou, em outras palavras, que o número de espécies adsorvidas não exceda o total de sítios superficiais; e
- todos os sítios superficiais têm a mesma energia de adsorção ou igual afinidade pelos adsorvatos.

Acontece, porém, que pelo menos uma destas condições do modelo de Langmuir não é encontrada no sistema líquido - adsorvente, uma vez que cada adsorvente apresenta uma afinidade particular pelo metal pesado, a qual é dependente da composição do adsorvente, do tipo de microporosidade que ele possui, da temperatura em que a adsorção é processada, do valor pH do meio, do comportamento de hidrólise dos cátions e ânions presentes, da capacidade de retenção de líquido do adsorvente, etc.. Além disto, a estequiometria de um adsorvato para um sítio ativo do adsorvente, requerida no modelo Langmuir, não é atendida no sistema líquido - adsorvente, porque a troca catiônica que se verifica neste sistema libera dois prótons para cada íon de metal pesado divalente adsorvido. Apesar destas restrições, no entanto, as equações do modelo Langmuir têm se ajustado bem aos dados experimentais de muitos sistemas líquido - adsorvente. Deste modo, ao adaptar as expressões de isotermas do sistema gás - adsorvente para o sistema líquido - adsorvente, nós apenas substituímos a variável pressão de vapor do gás pela variável solubilidade do adsorvato, expressa em termos da

capacidade de adsorção, como será mostrado a seguir [112, 141].

Quando partículas livres ou imobilizadas de um adsorvente são colocadas em contato com uma solução contendo íons metálicos, em uma determinada temperatura, estabelece-se um equilíbrio entre a quantidade de íons metálicos ligados ao adsorvente e sua concentração restante na solução, após um certo tempo. Esta concentração de equilíbrio dos íons em solução é denominada de **concentração final de equilíbrio "C_f"** (expressa em mg/l ou mmol/l ou μmol/l). A quantidade de íons ligados ao adsorvente é denominada de **capacidade de adsorção "q"** (expressa em mg ou mmol ou μmol do íon adsorvido por grama de biomassa, **mg/g** ou **mmol/g** ou **μmol/g**). Assim, a **extensão da adsorção** ou melhor dizendo, a **capacidade de adsorção** para uma determinada concentração final de equilíbrio, é determinada pela equação:

$$q = \frac{V(C_i - C_f)}{m} \quad (3.7.1.1)$$

onde: "**C_i**" é a concentração inicial do íon metálico (mg/l ou mmol/l ou μmol/l); "**m**" é a massa de adsorvente (g); e "**V**" é o volume da solução de metal pesado (l). A partir desta equação, então, podemos levantar as isotermas de adsorção de um sistema líquido - adsorvente [112, 141].

As isotermas de adsorção do sistema líquido - adsorvente são obtidas quando plotamos os valores de "**q**" em função de "**C_f**". Geralmente, a forma das isotermas deste sistema é hiperbólica e se encaixa no **tipo I** dos seis tipos de isotermas da classificação de BET (Brunauer-Emmett-Teller,² veja Figura 3.7.1.1),

²**Isotermas do tipo I** são características da adsorção em sólidos microporosos com poros de tamanho pequeno, não muito maior que o diâmetro molecular do adsorvido. Neste caso, existem limites definidos de saturação, correspondentes ao completo preenchimento dos microporos do adsorvente. **Isotermas dos tipos II e IV** são, geralmente, observadas em adsorventes não porosos e adsorventes com poros razoavelmente grandes, respectivamente. Estes dois tipos de isotermas sugerem a formação de multicamadas e posterior condensação na região final da curva. **Isotermas do tipo III e V** são características de sistemas onde as moléculas do adsorvido apresentam maior interação entre si do que com o sólido. **Isotermas do tipo VI** são características da adsorção em adsorventes não porosos de superfície quase uniforme, o que representa um caso muito raro entre os materiais mais comuns. **Nas isotermas dos tipos IV e V** são observadas dois ramos distintos. O inferior mostra a quantidade de gás adsorvida com o aumento da pressão relativa, enquanto que o ramo superior representa a quantidade de gás desorvida no processo inverso. Esses dois tipos de isotermas são característicos de sólidos mesoporosos e macroporosos, nos quais o processo de evaporação é diferente do processo de condensação. Quando a condensação se dá dentro dos poros, onde as forças de atração são maiores devido à proximidade entre as moléculas, esta pode ocorrer a pressões menores do que em sólidos não porosos. A evaporação, porém, é dificultada pelo formato do poro. Os diferentes caminhos caracterizam uma histerese entre os

estando representada na Figura 3.7.1.2. Esta figura representa as isotermas de adsorção de dois sistemas hipotéticos do tipo líquido - adsorvente, destacando as tangentes às curvas hiperbólicas, as quais representam as afinidades b_1 e b_2 . Destaca-se, também, a representação dos valores de $q_{máx.1}$ e $q_{máx.2}$.

Nos tipos de isotermas mostrados na Figura 3.7.1.2, tem-se a curva tendendo para uma reta paralela ao eixo das abcissas quando as concentrações de equilíbrio aumentam. Este limite superior da capacidade de adsorção é devido à saturação dos sítios ativos do adsorvente e é denominado de **capacidade máxima de carregamento ou de saturação, " q_s "** (mg/g ou mmol/g ou $\mu\text{mol/g}$). A inclinação inicial da isoterma de adsorção, para baixas concentrações iniciais, está relacionada com a **afinidade do adsorvente** com a espécie metálica em solução. Altas inclinações indicam alto grau de afinidade, sendo obtidas para um valor de b baixo. Assim, *um bom adsorvente é aquele que apresenta baixo valor de b e alto valor de q_s* [55, 102, 112, 124, 141].

A equação do modelo Langmuir adaptada para o sistema líquido - adsor-

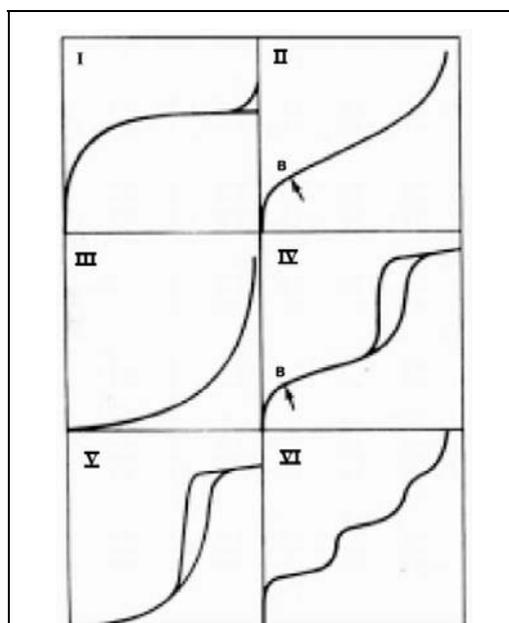


Figura 3.7.1.1 - Classificação das isotermas (n versus P/P_0) segundo Brunauer, Emmet e Teller (B.E.T).

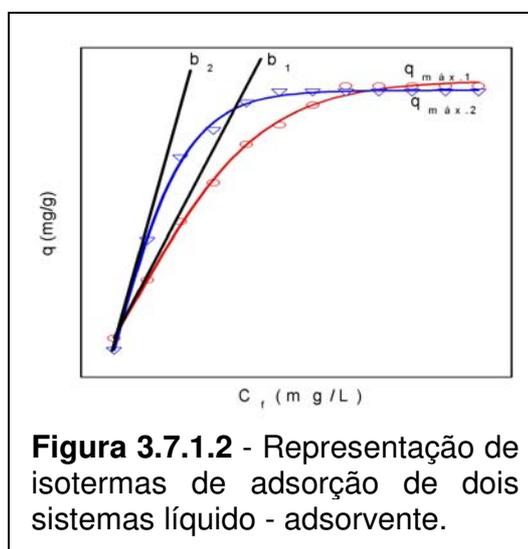


Figura 3.7.1.2 - Representação de isotermas de adsorção de dois sistemas líquido - adsorvente.

processos de adsorção e dessorção. Este fenômeno de condensação capilar justifica o aumento da sorção em sólidos mesoperosos quando comparados a sólido não-porosos. **A isoterma do tipo IV** nada mais é do que a **isoterma do tipo II** com o fenômeno de histerese, que será mais pronunciado quanto maior for a dispersão de tamanhos de poro. A ausência de histerese não significa a ausência de porosidade, já que alguns formatos de poro podem levar a processos iguais de adsorção e dessorção [141, 144].

vente é dada por [102, 112, 141]:

$$q = \frac{q_s b C_f}{1 + b C_f} \quad (3.7.1.2)$$

Quando a concentração final no líquido é muito baixa, isto é, " $C_f \rightarrow 0$ ", o termo " $1 + b C_f$ ", da equação 3.7.1.2, torna-se próximo de um e a equação 3.7.1.2 pode ser reescrita na forma [112, 141]:

$$q = q_s b C_f \quad (3.7.1.3)$$

Analisando-se a equação 3.7.1.3, observa-se que a quantidade de íon adsorvido é diretamente proporcional a sua concentração final de equilíbrio. Ela representa a equação de uma reta, cuja inclinação nos informa a respeito da afinidade entre o adsorvente e a espécie iônica. Por outro lado, quando temos altas concentrações finais de equilíbrio, podemos dizer que " $b C_f \gg 1$ " e que " $1 + b C_f \cong b C_f$ ", levando à seguinte simplificação da equação 3.7.1.2 [112, 141]:

$$q = q_s \quad (3.7.1.4)$$

De acordo com a equação 3.7.1.4, em altas concentrações finais, a capacidade de adsorção tende a seu valor máximo, definido como **capacidade máxima de carregamento** [112, 141].

Para a determinação dos parâmetros " b " e " q_s ", da equação 3.7.1.3, para um material adsorvente, é preciso ter dados experimentais de " C_f " e " q ". A obtenção desses parâmetros é facilitada quando rearranjamos a equação 3.7.1.2 na forma [112, 141]:

$$\frac{C_f}{q} = \frac{1}{b q_s} + \frac{C_f}{q_s} \quad (3.7.1.5)$$

A equação 3.7.1.5 mostra que o gráfico de " C_f/q " em função de " C_f " é uma reta. Se o parâmetro de regressão linear obtido, R^2 , for muito próximo de 1, significa que os dados experimentais se ajustam ao modelo de Langmuir. O coeficiente angular da reta obtida será igual a " $1/q_s$ " e a interseção com o eixo das ordenadas será igual a " $1/b q_s$ ". Deste modo, pode-se obter os parâmetros " b " e " q_s " a partir

das informações obtidas da regressão linear (uma equação $y = ax + b$, onde $a = 1/q_s$ e $b = 1/bq_s$) da curva no gráfico “ C_f/q ” versus “ C_f ” (veja Figura 3.7.1.3, representando a regressão linear das curvas na Figura 3.7.1.2) [55, 66, 112, 121, 133, 141].

O modelo competitivo de Langmuir simula um sistema no qual a presença de outros metais em solução pode afetar somente a afinidade apa-

rente do metal com o sítio ativo. Isto significa que a forma da curva de adsorção muda quando há outros metais em solução e esta curva cresce lentamente, mas a capacidade máxima para grandes concentrações de metais competitivos em solução permanece a mesma. Porém, os resultados experimentais têm mostrado que ambos, forma da isoterma e capacidade máxima, mudam ao passar de um sistema monometal para multimetal. Estas interações não ideais entre os diferentes adsorvatos no sistema multimetal - adsorvente mostram que a capacidade máxima de captura de um determinado íon metálico pelo adsorvente decresce quando outro íon metálico está presente, sendo que a capacidade máxima de captura do sistema multimetal - adsorvente pode ser calculada por:

$$q_i = \frac{q_{s_i} b_i C_{fi}}{1 + \sum_i^N b_i C_{fi}} \quad (3.7.1.6)$$

onde os parâmetros desta equação foram estimados a partir de dados dos sistemas monometal - adsorvente [84].

MODELO FREUNDLICH

Caso o valor R^2 de Langmuir seja muito abaixo de 1, usa-se o modelo de Freundlich para ajuste dos dados de equilíbrio da adsorção. Este modelo tem uma

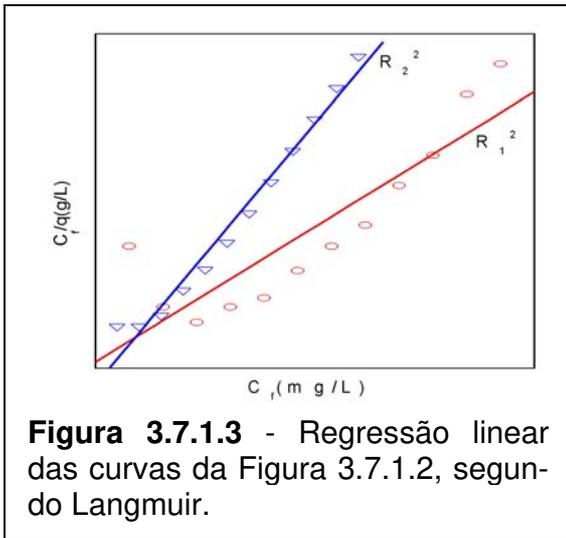


Figura 3.7.1.3 - Regressão linear das curvas da Figura 3.7.1.2, segundo Langmuir.

natureza empírica. Segundo ele, os sítios com maior afinidade são ocupados primeiro e os de menor afinidade são ocupados depois, com uma capacidade de adsorção dada por [55, 66, 112, 117, 121, 124, 141]:

$$q = kC_f^{1/n} \quad (3.7.1.7)$$

onde “*k*” representa a capacidade de adsorção do adsorvente e “*n*” indica a intensidade de adsorção. Este modelo recebeu, posteriormente, uma

interpretação física, na qual o termo “*1/n*” foi associado à heterogeneidade dos sítios de sorção. Assim, com a equação 3.7.1.7 pode-se traçar as isotermas de Freundlich “*q* versus *C_f^{1/n}*” (não apresentadas aqui).

A equação 3.7.1.7 pode ser linearizada pela aplicação do logaritmo em ambos os lados da equação [55, 66, 112, 117, 121, 124, 141]:

$$\ln q = \ln k + \frac{1}{n} \ln C_f \quad (3.7.1.8)$$

A Figura 3.7.1.4 representa a regressão linear das curvas das isotermas de Freundlich, para os mesmos dados hipotéticos usados na Figura 3.7.1.2. Se o parâmetro de regressão *R*² for muito próximo de 1, significa que os dados experimentais se ajustam ao modelo de Freundlich. O coeficiente angular da reta obtida será igual a “*1/n*” e a interseção com o eixo das ordenadas será igual a “*ln k*”. Desse modo, pode-se obter os parâmetros “*k*” e “*n*” a partir das informações obtidas da regressão linear (equação **y = ax + b**, onde **a = 1/n** e **b = ln k**) da curva no gráfico “*ln q*” versus “*ln C_f*” [55, 66, 112, 117, 121, 124, 133, 141].

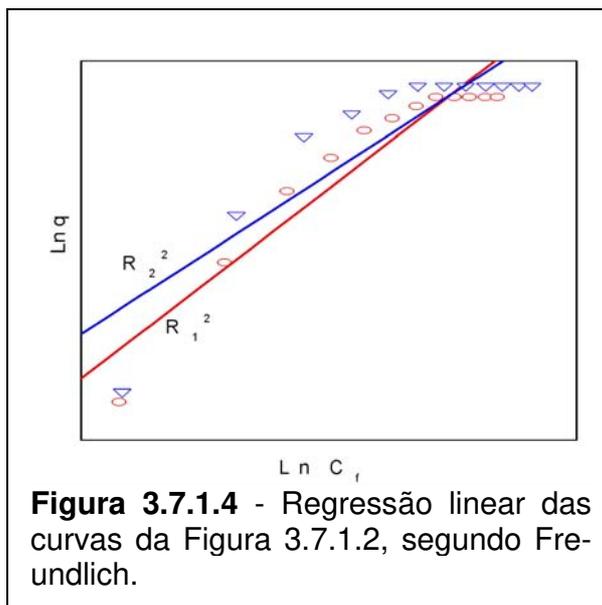


Figura 3.7.1.4 - Regressão linear das curvas da Figura 3.7.1.2, segundo Freundlich.

3.7.2 Determinação da cinética de adsorção dos metais pesados no sistema adsorvente - adsorvato

O estudo da cinética de sorção no tratamento de efluentes industriais lí-

quidos é importante, porque ele permite obter informações a respeito da trajetória da reação sorvato - adsorvente e a respeito dos mecanismos atuantes, descrevendo adequadamente a taxa de captura do metal pesado pelo adsorvente, a qual, conseqüentemente, controla o tempo de residência necessário para a captura do adsorvato na interface líquido - adsorvente. Determinar esta taxa de captura é fundamental para projetar uma eficaz planta de tratamento de efluente industrial líquido [93, 130, 133, 142].

Mecanismos controladores do processo de adsorção tais como o **mecanismo de transferência de massa** e o **mecanismo de reação química**, podem ser examinados com modelos cinéticos existentes, os quais permitem testar os dados experimentais obtidos [93]. Usaremos, neste trabalho de tese, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem de HO, Y. S. e MCKAY, G. [142].

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem admite que a capacidade de sorção é proporcional ao número de sítios ativos ocupados no adsorvente, podendo, então, a lei da taxa de adsorção ser expressa por [142]:

$$\frac{1}{(q_c - q_t) q_c} = \frac{1}{q_c} + kt \quad (3.7.2.1)$$

onde k é a constante da taxa de sorção, expressa em (g/mg.min.), q_c é a quantidade de adsorvato sorvida no equilíbrio, expressa em mg/g e q_t é a quantidade de adsorvato sorvida na superfície do adsorvente em qualquer tempo t .

A curva da cinética de adsorção, expressa por q_c versus t , pode ser linearizada facilmente com o rearranjo da equação 3.7.2.1 [142]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_c} t \quad (3.7.2.2)$$

onde h é igual a $k \cdot q_c^2$, podendo-se obter uma reta dada por $\frac{t}{q_t}$ versus t . Deste modo, pode-se obter as constantes a partir das informações obtidas da regressão linear (equação $y = ax + b$, onde $a = \frac{1}{q_c}$ e $b = \frac{1}{h}$) da curva q_c versus t .

Um valor de R^2 muito próximo de 1 valida a hipótese do modelo de pseu-

do-segunda ordem, segundo a qual o passo limitante do processo de sorção no sistema líquido - adsorvente pode, de fato, ser uma sorção química, envolvendo forças de valências através do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente. Significa dizer que k , a constante da taxa de sorção, não dependerá nem do tamanho da partícula do adsorvente nem da taxa de fluxo do líquido através do adsorvente; dependerá apenas da concentração dos íons adsorvatos e da temperatura do experimento de adsorção [93, 130, 133, 142].

4. ESTADO DA ARTE REFERENTE AOS PROCESSOS DE IMOBILIZAÇÃO DE BIOMASSAS E À ADAPTAÇÃO DO PROCESSO SOL-GEL PARA OBTENÇÃO DAS ESFERAS ADSORVENTES DE ZEÓLITA 4A - SARGASSUM SP.

Como vimos no item 3.6.3, a aplicação industrial do processo de adsorção - dessorção requer o uso de sistemas contínuos para tratar grandes volumes de efluentes líquidos, do tipo coluna de leito fixo, de modo a explorar melhor a capacidade máxima de adsorção do adsorvente, gerando um efluente líquido muito mais empobrecido de metais pesados [5, 25, 35, 96, 99, 113, 123 - 124, 127 - 128, 131, 135 - 136].

O uso de colunas de leito fixo, por sua vez, demanda que preservemos as partículas microporosas do adsorvente com o menor tamanho possível, preferencialmente dentro de um aglomerado esférico, também ele microporoso e de tamanho uniforme, de modo que o maior número possível dos seus sítios ativos seja acessado pelos íons adsorvatos dos metais pesados e aí possam ser adsorvidos e seqüestrados do efluente líquido. Assim, partículas esféricas com:

- distribuição estreita de tamanho;
- alta esfericidade;
- elevada resistência mecânica;
- elevada resistência ao atrito;
- elevada microporosidade;
- inchamento controlado;
- elevada acessibilidade à rede de microporos;
- alta capacidade de adsorção de metais pesados;
- alta seletividade para os metais pesados de interesse;
- cinética de adsorção favorável;
- alta regenerabilidade do adsorvente; e

- baixo custo de produção

possuem os requisitos para se formar um leito fixo industrial de adsorventes que permita um fluxo fácil do efluente líquido contendo os metais pesados entre estas partículas esféricas e dentro delas, facilitando o acesso e adsorção dos íons de metal pesado nos seus sítios ativos. É importante, também, que o estado de aglomeração das pequenas partículas adsorventes iniba a lixiviação de constituintes importantes delas, isto é, possuam alta estabilidade química, já que isto pode diminuir a capacidade adsorvente destas partículas em função da perda de sítios ativos ou do bloqueio de poros entre partículas esféricas, bloqueio este que, também, inibe a difusão dos metais pesados até os sítios ativos remanescentes nas pequenas partículas adsorventes dentro do aglomerado esférico [4, 14, 25, 27 - 28, 33 - 35, 39, 50, 60, 95, 118, 121, 124, 128 - 129, 137 - 138, 141].

A produção de um adsorvente industrial que reúna as características relacionadas acima depende de uma escolha criteriosa dos constituintes destas esferas adsorventes e do melhor método de obtê-las.

Como visto no item 3, as partículas adsorventes descritas de alumina, de caulim, de zeólita 4A, da biomassa *Sargassum sp.* e do PVA não reúnem, sozinhas, a maioria das características relacionadas acima para se ter um bom adsorvente industrial. A idéia básica, portanto, deste trabalho de tese, é associar estes materiais e pesquisar a produção de esferas adsorventes eficazes no tratamento de efluentes líquidos industriais contendo os metais pesados Cd, Cu e Zn. Esta associação de materiais trouxe o desafio de desenvolver os métodos existentes de obtenção de esferas cerâmicas ou de biomassas e de adaptá-los para a produção econômica do adsorvente misto de melhor desempenho na adsorção e seqüestro de metais pesados de um efluente líquido industrial. Isto nos levou à pesquisa e desenvolvimento dos métodos de imobilização existentes, particularmente aqueles para materiais cerâmicos baseados no Processo Sol - Gel [139], conforme descrito a seguir.

4.1 Métodos de Imobilização de Partículas de Biomassa

O uso de células microbiológicas, vivas ou mortas, na forma de pó, em operações industriais, apresenta problemas do tipo: - dificuldade de separação das células microbiológicas do efluente industrial após a biossorção; - perda de biomassa durante a separação; - pequeno tamanho da partícula; - inchamento e colagem das partículas; - baixa resistência mecânica das partículas de biomassa; e - necessidade de aumento da pressão de bombeamento do efluente líquido através das partículas pequenas coladas umas nas outras. Estes problemas podem ser resolvidos pela imobilização das partículas de biomassa com auxílio de polímeros sintéticos ou naturais (por exemplo, PVA, alginato, *chitosan*, *chitin* e derivados de celulose), os quais podem reforçar o desempenho das células microbiológicas e a capacidade adsorviva do adsorvente resultante, já que estes polímeros possuem grupos funcionais que adsorvem metais pesados [14, 38, 87- 88, 91 - 95, 96, 121, 129, 136, 183 - 184].

Os métodos usuais de imobilização de biomassa, viva ou morta, podem ser classificados em três categorias principais [185]:

- **adsorção ou adesão** em um substrato [88, 184];
- **ligação cruzada** da biomassa com grupos funcionais de reagentes apropriados [129, 136, 183]; e
- **aprisionamento** da biomassa em uma matriz polimérica orgânica (sintética e natural) [38, 87, 91 - 96] e inorgânica [186].

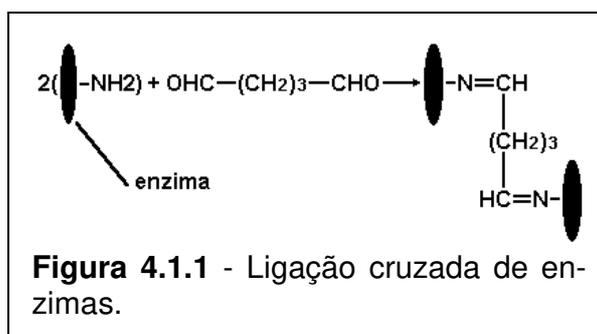
No caso do **método de adesão** [88, 184 - 185], a biomassa é ligada à superfície do substrato através de forças físicas tais como as forças de van der Waals e através de forças de atração eletrostática ou de outras forças, resultantes, geralmente, de ligações químicas estabelecidas entre a biomassa e o substrato. Este método de imobilização de biomassa é o mais antigo. Já no século XIX, bactérias fixadas em aparas de madeira eram utilizadas na produção de vinagre. O método de adesão é muito simples de ser realizado. Basta colocar o adsorvente em contato com uma suspensão aquosa de biomassa por um tempo suficiente. A adesão ao substrato tem pouca influência sobre a estrutura da biomassa. No en-

tanto, uma grande desvantagem desse método é a fragilidade das ligações estabelecidas, as quais são influenciadas pela temperatura, pelas concentrações iônicas e pelo pH do meio. Tais adsorventes podem ser formados a partir de uma variedade de materiais orgânicos e/ou inorgânicos. Tabela 4.1.1 é uma reprodução de uma tabela da referência [185], mostrando exemplos destas possibilidades.

Tabela 4.1.1 - Biomassas imobilizadas por adsorção.

Tipo de biomassa	Adsorvente	Referência
Acetobacter	Derivados de celulose	Bar et al. (1986)
<i>Clostridium</i>	Celulose, hemicelulose	Wiegel and Dykstra (1984)
<i>Clostridium</i>	Raspas de madeira	Förberg et al. (1984)
<i>Pseudomonas</i>	Carvão ativado	Ehrhardt and Rehm (1985)
Levedura	“Pellets” de carvão	Gianetto et al. (1986)
Levedura	Vidro	Haecht et al. (1985)
Levedura	Aço inoxidável, poliéster	Black et al. (1984)

No caso do **processo de ligações cruzadas (crosslinking)**, as unidades individuais de biomassa (enzimas, organelas, células) são ligadas umas às outras, através de reagentes bi ou multifuncionais. Esses reagentes estabelecem ligações químicas com grupos de superfície da biomassa. Com a multiplicação dessas ligações, são formadas moléculas muito grandes, geralmente insolúveis. O reagente bifuncional mais largamente utilizado é o glutardialdeído, simplesmente chamado de glutaraldeído ($\text{OHC} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$) [129, 136, 183, 185].



Os grupos aldeído reagem com grupos amino presentes na parede celular da biomassa, resultando no acoplamento das unidades individuais de biomassa, como mostrado na Figura 4.1.1 para enzimas. Outros reagentes bifuncionais frequentemente usados são os diisocianetos, tais como o hexametileno diisocianeto

e o tolueno diisocianeto. Esses reagentes formam ligações peptídicas, (—CO—NH—), com proteínas das células [185].

Os grupos amino das biomassas não são os únicos utilizados como reagente para formação das ligações cruzadas. Em alguns casos, os grupos sulfidril, as hidroxilas fenólicas ou os grupos imidazol, podem, também, ser usados nas ligações. Por exemplo, a bi-diazobenzidina, como reagente bifuncional, reage não somente com os grupos amino livres, mas também com as hidroxilas fenólicas e grupos imidazol de enzimas e proteínas [185].

Reagentes com mais de dois grupos funcionais são raramente usados. Com o aumento do tamanho da molécula e do número de grupos reativos, o reagente passa a ser considerado como um suporte de biomassa, principalmente de enzimas, e não mais como reagente de ligação cruzada [185].

Durante o processo de ligação cruzada, ligações covalentes são formadas, alterando certos grupos de superfície da biomassa, o que pode afetar sua atividade biossorbitiva. Além disto, muitos sítios de biossorção da biomassa ficam dentro da macro-partícula, dificultando o acesso dos íons metálicos a esses sítios durante a biossorção. O processo de ligação cruzada é simples e produz, como resultado, macro-partículas insolúveis, de natureza gelatinosa, ou seja, com baixa resistência mecânica à compressão. Por causa disto, a biomassa imobilizada por esse processo não é adequada para utilização em reatores de leito empacotado. Ao lado da biomassa ativa, outras células ou moléculas podem ser incorporadas à cadeia da macro-partícula, com o objetivo de melhorar suas propriedades mecânicas [185].

No caso do **método de aprisionamento em matriz**, a biomassa é incrustada ou aprisionada em polímeros sintéticos ou naturais, geralmente em uma estrutura tipo gel. Este enclausuramento ocorre quando uma dispersão do monômero, contendo as células a serem aprisionadas, sofre uma reação formando uma matriz polimérica. A matriz formada mantém as células aprisionadas em sua estrutura. Para que a biomassa imobilizada desempenhe sua função como biossorvente, a porosidade da matriz deve permitir o contato dos íons metálicos com a biomassa em seu interior. A forma externa dos aglomerados formados por este pro-

cesso pode variar imensamente, sendo função do tipo de aplicação a que se destina. Na Figura 4.1.2 mostramos dois exemplos de formas possíveis, esferas e fibras. A natureza química dos materiais da matriz, assim como os princípios envolvidos na sua gelatinização, podem variar muito. Os cinco princípios de enrijecimento ou gelatinização mais importantes são mostrados na Tabela 4.1.2 [185].



Tabela 4.1.2 - Princípios de enrijecimento.

Princípio de enrijecimento	Materiais da matriz	Aplicações
Gelatinização termorreversível	Ágar, gelatina	Células vivas
Gelatinização ionotrópica	Alginato e carrageno	Células vivas
Precipitação de solvente	Poliestireno	Células mortas
Policondensação	Resinas epóxi, poliuretano	Células mortas
Polimerização	Poliacrilamida	Células mortas

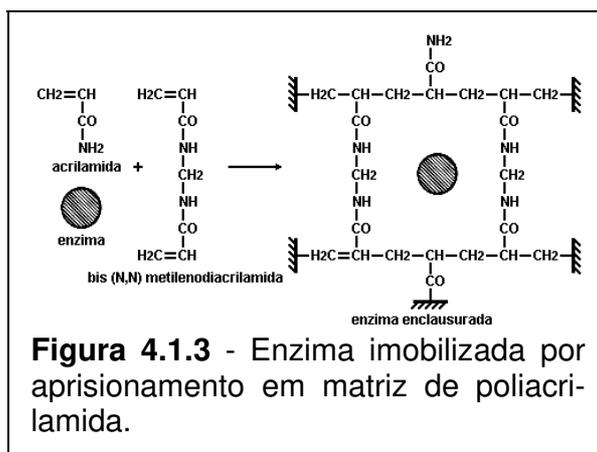
A **gelatinização termorreversível** é o resultado da formação de um polímero por resfriamento de uma solução contendo os precursores do polímero e a biomassa. Por exemplo, no caso da gelatina, ela é primeiramente dissolvida em água a uma temperatura de 95 °C. Depois ela é resfriada a 40 °C e misturada com a biomassa. Só, então, é gotejada em água gelada para promover a gelatinização [185].

A **gelatinização ionotrópica** é um processo onde o polímero é formado a partir da ocorrência de troca catiônica da substância precursora da matriz. Um bom exemplo é a matriz de alginato de cálcio. Ao se preparar uma dispersão grosseira de alginato de sódio e biomassa (alginato de sódio é dissolvido em água, à temperatura ambiente e misturado com a biomassa) e gotejar em uma solução de cloreto de cálcio, forma-se um gel ionotrópico. Nesta reação, os cátions sódio

(Na⁺) do alginato são substituídos pelos cátions cálcio (Ca²⁺) da solução de cloreto de cálcio, formando uma rede orgânica de alginato de cálcio, insolúvel, onde a biomassa fica imobilizada [185].

Partículas formadas através de gelatinização ionotrópica têm a desvantagem de serem instáveis na presença de íons que possam deslocar aqueles utilizados na gelatinização. Por exemplo, na presença de excesso de íons sódio, os íons cálcio das partículas gelatinizadas de alginato são deslocados, devido à competição entre os íons sódio e os íons cálcio, promovendo a desintegração gradual da rede orgânica das partículas de alginato de cálcio. Idêntica desintegração pode acontecer na presença de íons fosfato [185].

A **polimerização e a policondensação** são processos onde o polímero é formado pela união de um grande número de moléculas individuais, através de uma reação em cadeia. Na polimerização, as moléculas individuais são iguais, conhecidas como monômeros. Na policondensação, temos mais de um tipo de monômero se unindo para a formação do polímero. Nos dois casos, inicialmente é feita uma dispersão da biomassa em uma solução contendo as moléculas que formarão o polímero e, posteriormente, é ativada a reação de polimerização através de um meio adequado. Na Figura 4.1.3 é mostrada uma enzima imobilizada por aprisionamento em matriz de poliacrilamida.



Na Figura 4.1.3 é mostrada uma enzima imobilizada por aprisionamento em matriz de poliacrilamida [185].

A **precipitação de solvente** é um processo que produz partículas esféricas a partir de uma emulsão. Esta emulsão é formada por uma dispersão das partículas da biomassa em uma solução do polímero desejado, que é dissolvido em um solvente orgânico e insolúvel em água. A dispersão resultante é gotejada em um segundo solvente orgânico, provocando a polimerização da dispersão. Por exemplo, uma emulsão formada por biomassa mais triacetato de celulose e cloro-

fórmio, gotejada em tolueno, resulta em esferas do polímero de triacetato de celulose [185].

Outra técnica de imobilização de biomassa envolve o **aprisionamento numa matriz inorgânica**, sendo sílica gel a matriz mais pesquisada [186]. Por esta metodologia, 6 g de biomassa *Ascophyllum nodosum* (alga marinha marrom) foram misturadas com 25 ml de ácido acético (8% p/v), 25 ml de água deionizada e uma quantidade de silicato de sódio de forma a atingir uma taxa de gelatinização adequada. As partículas gel formadas foram cortadas, lavadas e secas a 80 °C. A biomassa imobilizada resultante teve sua capacidade de bioadsorção reduzida. Experimentos de bioadsorção de cádmio mostram que esta redução foi de somente 12% da capacidade de bioadsorção obtida com a biomassa livre [129].

Nenhuma das técnicas descritas, porém, mostra um desenvolvimento que permita produzir, industrialmente, esferas bioadsorventes com a maioria das características descritas anteriormente, particularmente com os requisitos de baixo custo e elevada capacidade adsorptiva de metais pesados.

4.2 Métodos de Aglomeração e/ou Imobilização de Partículas de Materiais Inorgânicos

A indústria nuclear, conhecida pela periculosidade dos seus efluentes líquidos e sólidos, pesquisa, seriamente, métodos convencionais e alternativos de aglomeração e/ou imobilização dos seus rejeitos, visando tornar a energia elétrica, de origem nuclear, competitiva e mais aceita pelo público em geral [187 - 189]. É nesta indústria que encontramos grandes avanços nas técnicas de aglomerar e/ou imobilizar partículas de materiais inorgânicos, na forma de microsferas, com propriedades bem definidas e com novas aplicações. Um exemplo de novas aplicações é o desenvolvimento do reator HTGR - High Temperature Gás-cooled Reactor, cujo conceito do núcleo se baseia no desenvolvimento de um elemento combustível na forma de um leito fluidizado de partículas combustíveis, empacotadas numa esfera maior de grafita. As partículas combustíveis devem possuir as seguintes características [189 - 193]:

- dimensão nominal variando entre 200 µm e 1500 µm;
- faixa estreita de diâmetro;
- elevada resistência mecânica;
- porosidade especificada entre 0% e 30%; e
- elevada esfericidade.

A pesquisa e desenvolvimento das microesferas combustíveis se basearam em processos que usam os **princípios da metalurgia do pó** ou naqueles que usam os **princípios da tensão superficial** [190, 192, 194 - 202].

Processos baseados nos **princípios da metalurgia do pó** [192, 194 - 195] usam misturar pós dos compostos desejados, granulá-los adequadamente, esferoidizar os grânulos obtidos e peneirar as microesferas resultantes, classificando-as em faixas de tamanho. As microesferas classificadas são tratadas termicamente para resultar em microesferas densas e de alta resistência mecânica. Acontece, porém, que estes processos não permitem um controle apurado de muitas das propriedades das microesferas combustíveis e, além disto, expõem o operador a suspensões de pós danosas à saúde, o que levou à pesquisa de novos métodos [190 - 192, 194 - 202].

Processos baseados nos **princípios da tensão superficial** [190 - 192, 194 - 202] superam os referidos problemas da metalurgia do pó. Esse método necessita preparar gotas de um líquido contendo os compostos desejados e estabelecer as condições em que estas gotas possam ser mantidas esféricas, permitindo que a solidificação do líquido dentro delas aconteça de maneira a preservar sua forma esférica. Nesta categoria se encaixam métodos típicos que realizam a solidificação do líquido por meio de uma desidratação¹ ou de uma gelatinização² de

¹ O **método de desidratação** consiste em gotejar soluções coloidais, com elevada concentração do metal desejado, dentro de um álcool de cadeia longa (por exemplo, *methyl isobutyl ketone*, C₆H₁₂O), onde as gotas se esferoidizam e o excesso de água é transferido das gotas esféricas para o álcool, provocando, assim, a aglomeração e colagem dos óxidos hidratados dentro da gota esférica [203].

² O **método da gelatinização** consiste em realizar uma reação ácido - base de fora para dentro (Processo de Gelatinização Externa [204]) ou de dentro para fora (Processo Hidrólise [205]) de uma gota esférica de uma solução coloidal, a qual foi gotejada dentro de uma base (solução amoniacal, Processo de Gelatinização Externa) ou dentro de um óleo quente (óleo mineral, Processo Hidrólise, onde ocorre liberação dos íons NH₄⁺).

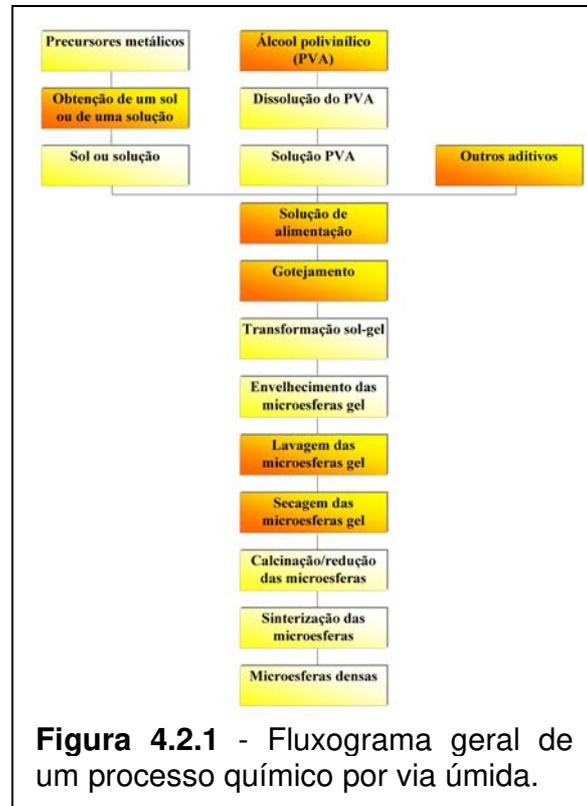
uma dispersão coloidal. O mais conhecido destes métodos químicos por via úmida, o Processo Sol - Gel e suas variantes (Processo Hidrólise e Processo de Gelatinização Externa) se baseiam nestes dois procedimentos de solidificação do líquido.

A Figura 4.2.1 mostra o fluxograma geral típico de um processo químico por via úmida para obtenção de microesferas combustíveis. Nele, salientamos, em vermelho, as etapas críticas (Obtenção de um sol ou de uma solução, Álcool Polivinílico (PVA), Outros aditivos, Solução de alimentação, Gotejamento, Lavagem das microesferas gel, Secagem das microesferas gel) que demandaram soluções criativas,

de modo a se ter sucesso na síntese das microesferas combustíveis, conforme veremos mais adiante.

O Processo Solução - Sol - Gel, mais conhecido por Processo Sol - Gel, é uma técnica de precipitação química de um composto, que possui duas características importantes: - alta reprodutibilidade e - grande facilidade de adaptar os procedimentos de síntese de uma escala de laboratório para uma escala piloto ou mesmo para uma escala industrial. Esta técnica faz parte de uma nova abordagem de controle das propriedades das partículas de óxidos metálicos. As propriedades referidas estão relacionadas com [139, 206 - 208]:

- composição;
- controle de impurezas;
- tamanho de partícula;
- tamanho e resistência mecânica do aglomerado; e



- formato das partículas e/ou dos aglomerados de partículas.

O Processo Sol - Gel significa a síntese de uma rede inorgânica através de uma reação química, em solução, normalmente em baixas temperaturas de precipitação do composto. Tem-se, nesta reação química, uma transição de um líquido (uma solução verdadeira ou uma coloidal denominada sol) para um sólido de aspecto gelatinoso, denominado gel. Ele consiste essencialmente em [139, 206 - 208]:

- misturar soluções de baixa viscosidade de precursores metálicos e/ou de precursores orgânicos, com o objetivo de promover uma mistura homogênea a nível molecular. Os precursores metálicos podem ser compostos metálicos inorgânicos (nitratos, sulfatos, etc.) ou orgânicos (carbonatos, acetatos, alcóxidos, etc.) ou um sol do óxido metálico ou misturas destes vários tipos de precursores;
- fazer a transformação sol - gel durante ou após a conformação desejada no produto final (pós, esferas, fibras, cobertura de superfícies, filmes finos, monolitos, etc.);
- realizar tratamento de lavagem, para eliminar subprodutos da reação química;
- tratar termicamente o produto obtido; e
- caracterizar quanto a impurezas, fases presentes, tamanho de partícula, forma da partícula, superfície específica, propriedades físicas e químicas, etc..

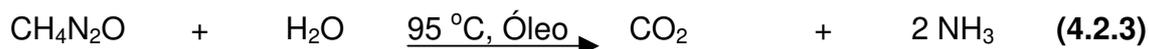
Uma importante etapa do Processo Sol - gel é a escolha e preparação dos precursores metálicos e não metálicos, com grau de solubilidade conhecido, de modo a se ter um sistema monofásico ou um multifásico e com estabilidade química na presença de radionuclídeos. No caso das microesferas combustíveis para HTGR, onde a presença de radionuclídeos de alta energia pode degradar produtos orgânicos como o PVA, há necessidade de preparar um sol ou uma solução verdadeira (**Obtenção de um sol ou de uma solução**) com elevada concentração do metal pesado (Th e/ou U e/ou Pu) e com valor pH apropriado para uma rápida neutralização dos íons de metais pesados, de modo a resultar numa rápida solidi-

ficação da gota. **Outros aditivos**, tais como uréia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, $\text{PM} = 60,06 \text{ g}$) e hexametileno tetramina ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, $\text{PM} = 140,19 \text{ g}$, **HMTA**), que funcionam como agentes complexantes dos íons metálicos e/ou como fornecedores indiretos de amônia, necessária para a neutralização dos íons metálicos, passaram a ser usados. Isto deu origem a uma variante do Processo Sol - Gel conhecida por Processo Hidrólise. A estabilidade da **Solução de alimentação**, resultante da mistura do sol com outros aditivos, pode ser comprometida e requerer medidas de contorno do tipo resfriamento contínuo a cerca de 10°C e/ou adição de um agente orgânico (normalmente um álcool tipo etanol e THFA - *Tetra Hydrofurfuryl Alcohol*), o qual abaixa a tensão interfacial sólido - líquido existente nesta solução. O **PVA**, o qual sofre radiólise, pode, assim, ser eliminado, sendo substituído pelo artifício de uma neutralização rápida e formação das microesferas em um meio orgânico do tipo óleo mineral ou do tipo álcool de cadeia longa, por exemplo *methyl isobutyl ketone*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$, com grande capacidade de desidratar as gotas. Temos, aqui, a situação típica de um sistema água em óleo, onde a diferença de tensão interfacial do meio água - óleo permite a esferoidização das gotas aquosas. Assim, o **Gotejamento** da solução de alimentação é feito dentro de um óleo mineral quente, onde o HMTA e/ou a uréia sofrem uma decomposição e liberam a amônia necessária para neutralizar o sol de metal pesado, transformando-o em um óxido hidratado do metal pesado, cujas partículas ficam aglomeradas firmemente no formato esférico. A reação de decomposição do HMTA e da uréia são as seguintes [139, 206 - 208]:

HMTA



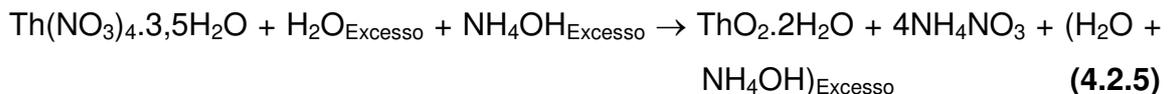
URÉIA



É importante salientar que a formação das gotas requer a aplicação de uma ou mais forças. Estas podem ser de gravidade, de cisalhamento, de campo

centrífugo, de tensão interfacial ou de repulsão eletrostática. Requer, também, o uso de um bocal com diâmetro apropriado [139, 206 - 208].

A **Transformação sol - gel** que acontece na solução de alimentação, que está dentro da gota esférica, no óleo quente, pode ser representada pelas seguintes reações [139, 206 - 208]:



Após a transformação sol - gel, as microesferas permanecem no óleo quente por um certo tempo, de modo que o **Envelhecimento das microesferas gel** se complete, isto é, as reações 4.2.4 e/ou 4.2.5 são concluídas, oportunidade, também, em que ocorre um acentuado crescimento dos cristalitos dos óxidos hidratados formados. Ao final do envelhecimento, as microesferas gel resultantes possuem resistência mecânica suficiente para serem manuseadas sem deformações. Pode-se, assim, proceder a uma criteriosa **Lavagem das microesferas gel** com solução amoniacal, de modo a eliminar os subprodutos das reações 4.2.4 e/ou 4.2.5. As microesfera gel lavadas podem, então, ser tratadas termicamente (**Secagem** e/ou **Calcinação** e/ou **Sinterização**) em atmosfera controlada [139, 206 - 208].

ESFERAS DE ALUMINA

A patente 4.013.587 [209] adaptou o Processo Hidrólise aplicado na obtenção de microesferas combustíveis para obter esferas de alumina. A solução de alimentação é uma dispersão grosseira composta de um sol de alumínio mais uma fase sólida constituída de pó de alumina de transição mais HMTA mais uma fase sólida formadora de porosidade. Esta solução de alimentação é gotejada em óleo mineral quente, onde a transformação sol - gel acontece. Esferas de alumina com elevada esfericidade, alta resistência mecânica e diâmetro superior a 2 mm são obtidas. As patentes PI 7804958 [210], 4.216.122 [211] e 4.250.058 [212] seguem

o mesmo procedimento, porém, sem colocar a fase sólida alumina de transição.

As patentes 4.116.882 [213], 4.179.408 [214], 4.198.318 [215], PI 8001096 [216], 4.279.779 [217], 4.315.839 [218], 4.390.456 [219], 4.392.987 [220] e 4.542.113 [221] descrevem um Processo de Gelatinização Externa para obtenção de esferas de alumina. Segundo o processo descrito, uma dispersão grosseira, composta de um sol de alumínio mais uma fase sólida constituída de pó de alumina de transição, é gotejada em um meio de precipitação constituído de uma camada de óleo mineral (temperatura ambiente) sobre uma camada maior de solução amoniacal (temperatura ambiente), onde formação das gotas esféricas e transformação sol - gel acontecem.

A patente PI 8108392 [222] descreve um Processo de Emulsificação para obtenção de esferóides de alumina. Segundo o processo descrito, uma dispersão grosseira, composta de um sol de alumínio mais uma fase sólida constituída de pó de alumina de transição de elevada capacidade de rehidratação, é emulsionada com óleo mineral quente (95 °C), oportunidade em que as gotas são formadas e a rehidratação das partículas aumenta, colando estas partículas umas nas outras, preservando o formato esferóide da gota inicial.

A patente 3.960.772 [223] descreve um procedimento de obtenção de esferas de alumina, onde o endurecimento do aglomerado de partículas de alumina, causado pela forte rehidratação destas partículas, baseia-se num fenômeno de coagulação, parecido com o fenômeno que ocorre nos ligantes de cimentos hidráulicos³. Por este procedimento, uma pasta de alumina de elevada capacidade de rehidratação é extrudada em pedaços uniformes. Estes pedaços caem dentro de um óleo mineral quente (45 °C), onde são esferoidizados com a aplicação de ondas vibratórias no óleo e endurecem. As esferas resultantes são lavadas com um solvente do óleo e tratadas hidrotermalmente com vapor d'água saturado, a 100 °C por 8 horas. Esferas de alumina de 7 mm de diâmetro e elevada resistência mecânica são reportadas.

³ Um cimento hidráulico típico é o cimento Portland, o qual é constituído por aproximadamente 75% de carbonato de cálcio, CaCO₃, com nome de calcita; 13% de **silica**, SiO₂; 5% de **alumina**, Al₂O₃; e 7% de impurezas do tipo Na, K, **Fe**, etc.. Quando o cimento é misturado com água, aluminatos e silicatos de cálcio hidratados são formados, resultando no endurecimento, à temperatura ambiente, da pasta que se forma.

SANTOS, A. [140] descreveu um Processo de Gelatinização Externa para obtenção de esferas de alumina. Segundo o processo descrito, uma dispersão grosseira, composta de um sol de alumínio mais uma fase sólida constituída de pó de alumina de transição mais etanol mais PVA, é gotejada em dois meios de precipitação, sendo um constituído de amônia gás (temperatura ambiente) e outro constituído de uma solução amoniaca (temperatura ambiente), onde formação das gotas esféricas e transformação sol - gel acontecem. As esferas gel obtidas não colam entre si. As esferas gel são envelhecidas em solução amoniaca a quente e, em seguida, lavadas criteriosamente com água. As esferas lavadas são tratadas termicamente para induzir as propriedades desejadas nelas. Ele reporta ter obtido esferas de alumina de elevada esfericidade, alta resistência mecânica (2 a 6 Kg/esfera), faixa estreita de diâmetro (3,3 a 3,6 mm) e com superfície específica elevada (200 a 300 m²/g).

ESFERAS DE ZEÓLITA

A produção de esferas de zeólita é dificultada pelo seu arranjo cristalino, o qual não permite que suas menores partículas possíveis colem entre si firmemente, já que elas não apresentam as características dos ligantes de cimentos hidráulicos, características estas que favorecem a coagulação e endurecimento das partículas finas na presença de água. Logo, a formação das esferas requer o uso de um ligante inorgânico a base de **sílica** e/ou de **alumina** e/ou de **caulim** e/ou de **óxido de ferro**. Caso haja necessidade de obter esferas de zeólita sem ligantes, é preciso promover uma transformação do ligante no mesmo tipo de zeólita aglomerado. Estas duas situações estão bem representadas nas patentes descritas, sucintamente, a seguir.

As patentes relacionadas nas referências [224 - 242] descreveram procedimentos de aglomeração física de pós de zeólita com um ligante. Os métodos de aglomeração envolvem: - extrudar uma pasta de zeólita - ligante e depois esferoidizar com auxílio de equipamentos do tipo tambores rotativos; - esferoidizar uma pasta de zeólita - ligante diretamente em equipamentos do tipo tambores rotativos;

ou - usar o método de “pulverização em secador” (*spray drying*), para obter microesferas de uma lama zeólita - ligante. Tratamento térmico dos aglomerados resulta em esferóides de zeólita - ligante de elevada resistência mecânica.

As patentes relacionadas nas referências [243 - 258] descreveram os mesmos procedimentos de aglomeração física de pós de zeólita com um ligante, referidos acima. O que muda na obtenção das esferas de zeólita - ligante, aqui, é a submissão destas esferas a um processo adicional de transformação química do ligante no mesmo tipo de zeólita aglomerado. Para isto, mistura-se as esferas zeólita - ligante mais fonte de Al e/ou Si mais fonte de um metal alcalino ou alcalino terroso mais água e submete a mistura a uma determinada condição de temperatura - pressão - tempo.

As patentes relacionadas nas referências [259 - 261] descreveram um Processo de Emulsificação para obtenção de esferóides de zeólita - ligante. Segundo os processos descritos, uma dispersão grosseira, composta de um sol de alumínio ou sol de sílica mais uma fase sólida constituída de pó de zeólita, é emulsionada em um líquido orgânico, oportunidade em que as gotas são formadas e a rehidratação das partículas de zeólita causa uma coagulação dos ligantes, colando as partículas de zeólita - ligante, preservando o formato esferóide da gota inicial. Os esferóides de zeólita - ligante resultantes são tratados termicamente para elevar a resistência mecânica destes esferóides.

As patentes relacionadas nas referências [262 - 263] descreveram um Processo de Gelatinização Externa para obtenção de esferas de zeólita - ligante. Segundo o processo descrito, uma dispersão grosseira, composta de um sol de alumínio mais um sol de sílica mais uma fase sólida constituída de pó de zeólita, é gotejada em um meio de precipitação constituído de uma camada de óleo mineral (temperatura ambiente) sobre uma camada maior de solução de sulfato de sódio (temperatura ambiente), onde formação das gotas esféricas e transformação sol - gel acontecem. Os esferóides são lavados adequadamente e tratados termicamente.

A patente 9.628.040 [264] adaptou o Processo Hidrólise para obter esferas de zeólita - ligante. Uma dispersão grosseira, composta de um sol de alumínio

mais pó de zeólita mais HMTA, é gotejada em óleo mineral quente, onde a transformação sol - gel acontece. Esferas de zeólita - ligante com elevada esfericidade, alta resistência mecânica e diâmetro superior a 2 mm são obtidas.

ESFERAS ADSORVENTES

O Processo Sol - Gel original lida com soluções coloidais do metal desejado, para preparar a solução de alimentação e obter as microesferas combustíveis. Numa adaptação deste processo, vários autores introduziram modificações importantes nas várias etapas de obtenção de esferas de alumina e de zeólita. Acontece, porém, que nenhum deles reporta a obtenção de esferas de zeólita - ligante a partir do gotejamento de uma dispersão coloidal de zeólita - ligante sem auxílio de óleo quente ou frio, em condições vantajosas do ponto de vista operacional e econômico. Este trabalho de tese o faz, usando o Processo de Gelatinização Externa desenvolvido por SANTOS [140], porém com modificações fundamentais para obter esferas de zeólita - ligante, como ficará claro, a seguir.

Na obtenção das esferas adsorventes (Alumina, Caulim - alumina, Zeólita 4A - alumina e Zeólita 4A - alumina - *Sargassum sp.*) usamos os seguintes precursores metálicos e orgânicos: nitrato de alumínio, sol de alumínio, aluminato de sódio, alumina de transição, silicato de sódio, caulim, hidróxido de sódio, zeólita 4A, PVA e biomassa *Sargassum sp.*. Os precursores nitrato de alumínio, aluminato de sódio, silicato de sódio, caulim e hidróxido de sódio são produtos industrializados, de fácil aquisição no mercado. A alumina de transição é um produto industrializado. No entanto, há necessidade de processá-la adequadamente, de modo a obtê-la com elevada superfície específica. Este processamento será descrito no item Procedimento Experimental. A zeólita 4A necessita ser sintetizada conforme procedimento descrito no item Procedimento Experimental. O PVA é um produto industrializado, sólido. A sua solubilização é fácil e será descrita no item Procedimento Experimental. A biomassa *Sargassum sp.* não é um produto industrializado. Há necessidade de colher a alga *Sargassum sp.* na orla marinha da Bahia e processá-la, adequadamente, de modo a obter partículas da biomassa seca com fra-

ção granulométrica conhecida. Este processamento será descrito no item Procedimento Experimental. O sol de alumínio é um tipo de dispersão coloidal, cuja principal característica é ter as partículas óxidas, dispersas em um meio solvente, com tamanho na faixa de 1 a 100 nm. Não é um produto industrializado, mas pode ser facilmente produzido. A matéria prima para formação de um sol pode ser um sal, um óxido ou oxalato do metal desejado. Vários processos são conhecidos para preparar um sol [139, 206 - 208]:

- Desnitretação térmica de um sal, segundo o qual ocorre uma decomposição de, por exemplo, um nitrato e, ao mesmo tempo, crescimento dos cristalitos, os quais precisarão, posteriormente, de apenas uma pequena quantidade do íon nitrato para estabilizar o sol;
- Remoção dos ânions por eletrodialise, segundo o qual processa-se uma diálise em temperaturas elevadas, para eliminar parcialmente os ânions e promover crescimento simultâneo dos cristalitos;
- Remoção dos ânions por troca iônica;
- Remoção dos ânions por extração por solvente; e
- Peptização de um precipitado gel.

Nosso sol de alumínio será preparado pela neutralização parcial, a quente, de uma solução de nitrato de alumínio com solução amoniacal, conforme descreveremos no item Procedimento Experimental.

As modificações introduzidas no processo desenvolvido por SANTOS [140], para obter esferas adsorventes contendo zeólita 4A e/ou pó de *Sargassum sp.*, caracterizam uma inovação tecnológica e elas são necessárias, porque a presença do pó da zeólita 4A e/ou do pó de *Sargassum sp.* causa uma instabilidade na dispersão grosseira resultante, impedindo a formação das gotas. Segundo nossa análise, a instabilidade da dispersão grosseira era promovida por uma troca catiônica entre os sítios ativos da zeólita 4A e os íons NH_4^+ presentes no sol de alumínio, liberando Na^+ e, conseqüentemente, aumentando o valor pH da dispersão grosseira. A presença da biomassa *Sargassum sp.* também contribui com esta instabilidade, pois ela tem elevada capacidade de absorver água e, assim, coagu-

lar a dispersão grosseira. As modificações que implementamos e que funcionaram no processo desenvolvido por SANTOS [140] consistiram em abaixar, substancialmente, tanto o pH do sol de alumínio (de 3 para cerca de 1,5) quanto a temperatura da dispersão grosseira (de 25 a 30 °C para 5 a 10 °C), além de aumentar o teor de etanol, para diminuir a tensão interfacial sólido - líquido.

Portanto, a técnica de imobilização da biomassa, desenvolvida em nosso trabalho de tese, se baseia no Processo de Gelatinização Externa. Ela envolve aprisionar as partículas da biomassa *Sargassum sp.* em uma matriz inorgânica (zeólita 4A - ligante) e em uma matriz orgânica (PVA). Com isto, favorecemos um inchamento controlado das esferas e, conseqüentemente, favorecemos, também, a difusão dos íons dos metais pesados Cd, Cu e Zn até os sítios ativos do adsorvente resultante. As vantagens desta técnica, como demonstraremos mais adiante, são:

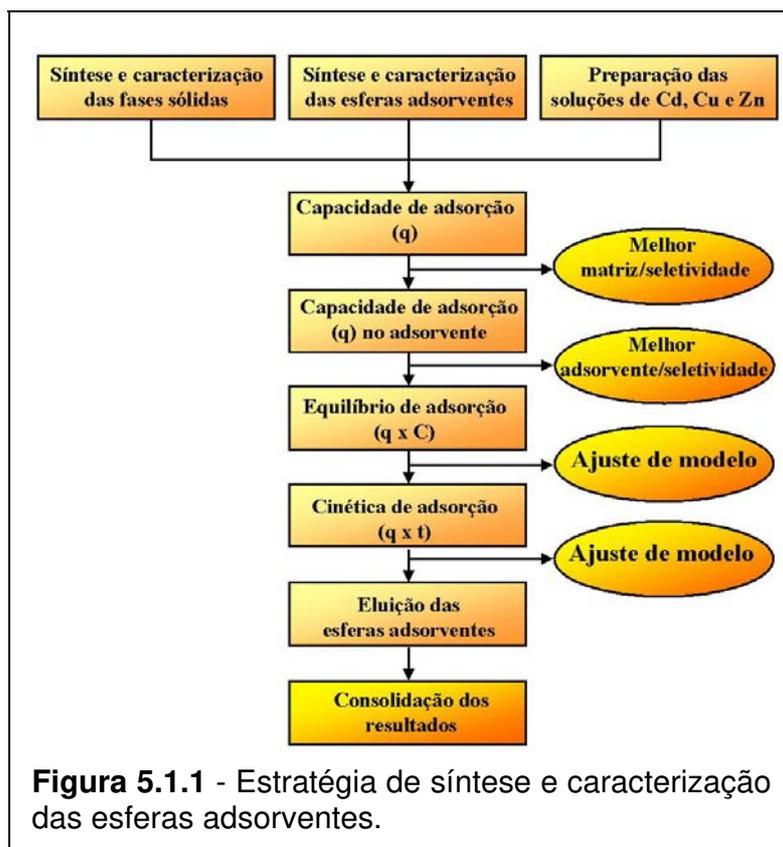
- obter esferas adsorventes com propriedades apropriadas (faixa estreita de diâmetro, diâmetro maior ou igual a 2 mm, elevado grau de esfericidade, elevada estabilidade química, grau de inchamento controlado e boa resistência mecânica); e
- viabilizar a produção econômica de toneladas de esferas adsorventes.

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1 Estratégia Usada Neste Trabalho

A estratégia de síntese e caracterização das esferas adsorventes está mostrada na Figura 5.1.1. Esta estratégia consistiu em:

- obter e caracterizar as fases sólidas (alumina de transição, caulim, zeólita 4A e biomassa *Sargassum sp.*);
- obter esferas adsorventes com e sem a biomassa *Sargassum sp.*, com auxílio da variante do Processo Sol - Gel denominada Processo de Gelatinização Externa;
- preparar e caracterizar as soluções sintéticas de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} , simulando o efluente industrial;
- realizar testes de adsorção, visando estabelecer a melhor matriz, sua seletividade e sua influência sobre a capacidade de adsorção das esferas adsorventes bem como determinando o melhor adsorvente e sua seletividade;
- realizar os testes de equilíbrio e de cinética de adsorção



nas esferas adsorventes com melhor cinética e maior capacidade de captura de metais pesados;

- aplicar os modelos de Langmuir e de Freundlich [141] nos resultados experimentais de equilíbrio de adsorção, visando determinar a capacidade máxima de adsorção e a seletividade das esferas adsorventes de melhor desempenho na captura de metal pesado;
- aplicar o modelo de pseudo-segunda ordem de HO, Y. S. e MCKAY, G. [142] nos resultados experimentais de cinética de adsorção, para avaliar esta cinética de adsorção nas esferas adsorventes de melhor desempenho na captura de metal pesado;
- determinar os parâmetros de eluição das esferas adsorventes de melhor desempenho na captura de metal pesado; e
- consolidar os resultados obtidos na forma de um texto de tese de doutorado e na forma de uma patente e/ou artigos (nacionais e/ou internacionais).

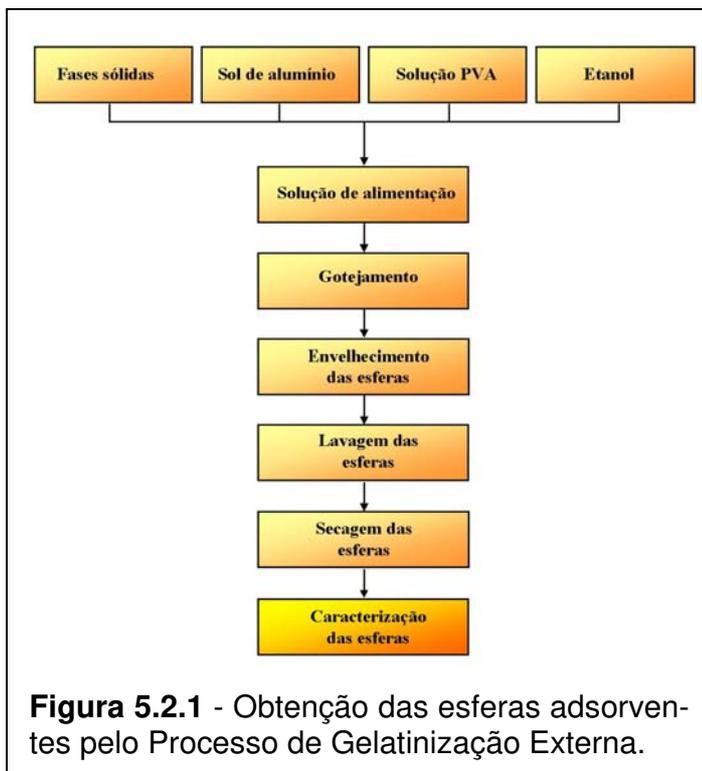
5.2 Descrição Geral do Processo de Gelatinização Externa

O fluxograma da Figura 5.2.1 mostra os passos da síntese das esferas adsorventes. Esta síntese requereu preparar uma dispersão grosseira contendo: - sol de alumínio; - fases sólidas individuais ou combinadas (alumina e/ou caulim e/ou zeólita 4A e/ou biomassa livre); - um ligante orgânico¹ (álcool polivinílico, PVA); e etanol.

Como ponto de partida, usou-se uma solução de alimentação com a composição típica para um litro, definida por SANTOS [140]: 706 g de sol de alumínio (3,5 molar, com $2,5 < \text{pH} < 3,0$); 500 g de fase sólida (variando em 0%, 25%, 50%, 75% e 100% da biomassa *Sargassum sp.*); 474 g de solução PVA (com concentração de 79 g PVA/Kg); e 50 ml de etanol. Significa poder obter esferas adsorventes com as seguintes composições:

¹ O álcool polivinílico, ou simplesmente, PVA, é um sólido orgânico com a fórmula $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$. A preparação da solução PVA consiste na sua dissolução em água quente (95 °C), na concentração desejada. O PVA aumenta a elasticidade das esferas gel, além de contribuir na colagem das partículas sólidas. Contribui, também, com a absorção de água, o que leva ao inchamento da esfera adsorvente, e com a captura de metais pesados [38, 86, 138].

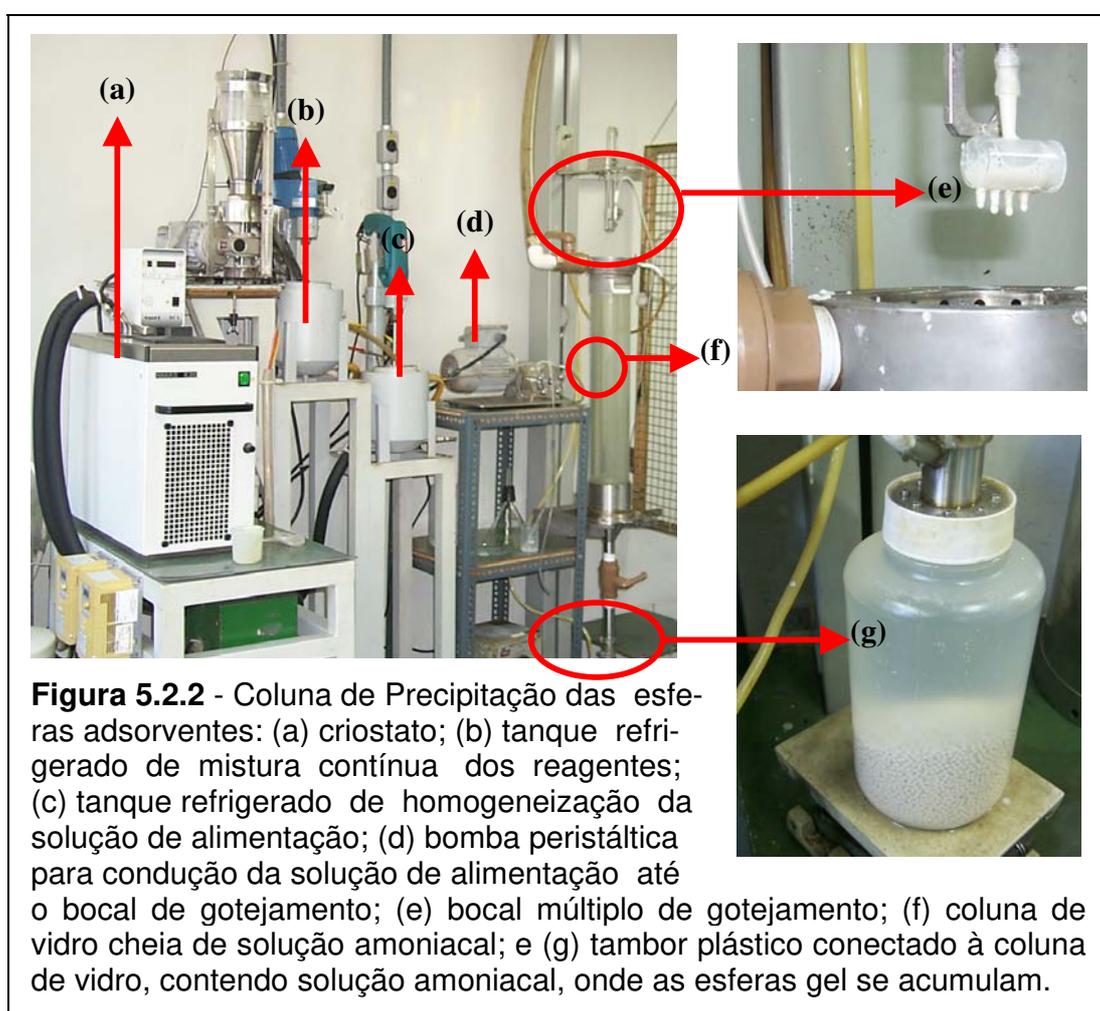
- **ESFERAS DE ALUMINA:** 13,4 % de Al_2O_3 (na forma de gel de alumina); 80,5 % de Al_2O_3 (na forma de alumina de transição); e 6,1 % de PVA (referente ao PVA sólido);
- **ESFERAS DE CAULIM:** 13,4 % de Al_2O_3 (na forma de gel de alumina); 80,5 % de caulim (na forma de $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ sólido); e 6,1 % de PVA (referente ao PVA sólido);
- **ESFERAS DE ZEÓLITA 4A:** 13,4 % de Al_2O_3 (na forma de gel de alumina); 80,5 % de zeólita 4A (na forma de $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ sólido); e 6,1 % de PVA (referente ao PVA sólido); e
- **ESFERAS DE ZEÓLITA 4A + SARGASSUM SP.:** 13,4 % de Al_2O_3 (na forma de gel de alumina); 20,1 % de *Sargassum sp.* (na forma sólida) + 60,4 % de zeólita 4A (na forma de $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ sólido) ou 40,3 % de *Sargassum sp.* (na forma sólida) + 40,2 % de zeólita 4A (na forma de $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ sólido) ou 60,4 % de *Sargassum sp.* (na forma sólida) + 20,1 % de zeólita 4A (na forma de $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ sólido) ou 80,5 % de *Sargassum sp.* (na forma sólida); e 6,1 % de PVA (referente ao PVA sólido).



Gotejou-se a solução de alimentação em um meio gasoso (amônia gás, temperatura ambiente) presente no topo de uma coluna cheia com solução amoniacal (temperatura ambiente) onde as gotas caíram, se esferoidizam e sofrem a transformação sol - gel. As esferas gel resultantes, envelhecidas ou não, foram lavadas adequadamente, secas e caracterizadas (resistência mecânica, esferici-

dade, densidade, distribuição de diâmetro, superfície específica, aspectos topológicos da superfície da esfera, fases presentes e elementos presentes).

Para a obtenção das esferas adsorventes, adaptou-se a instalação mostrada na Figura 5.2.2, chamada genericamente de Coluna de Precipitação. Esta Coluna de Precipitação foi desenvolvida no CDTN/CNEN, para produzir até 50 Kg/mês de esferas cerâmicas microporosas ou mesmo de esferas cerâmicas sinterizadas. Este desenvolvimento contou com significativo apoio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais - FAPEMIG [265].



A dispersão grosseira², aqui denominada de solução de alimentação, foi

² A solução de alimentação é preparada com auxílio de um sistema de agitação mecânica especial que possui uma cabeça trituradora, cuja função é desaglomerar as fases sólidas. Ao fazer isto, a temperatura da solução de alimentação aumenta para cerca de 90 °C, caso não seja refrigerada [265].

preparada no tanque refrigerado de mistura contínua (Figura 5.2.2b) e transferida para o tanque refrigerado de homogeneização desta solução (Figura 5.2.2c). Desse tanque, a solução de alimentação, com temperatura entre 5 °C e 10 °C, é bombeada com auxílio da bomba peristáltica (Figura 5.2.2d) até o bocal de gotejamento (Figura 5.2.2d) onde as gotas se formam pela atuação da força da gravidade, caindo em direção ao meio gasoso (amônia gás, temperatura ambiente). Estas gotas, já esféricas, sofreram uma transformação sol - gel³ ao passar pela amônia gás, resultando na formação de uma película gelatinosa e elástica na superfície da gota, o que lhe confere resistência mecânica para suportar o impacto com a superfície da solução amoniacal, contida na coluna de vidro (Figura 5.2.2f). A reação de transformação sol - gel continua na solução amoniacal (5 molar, temperatura ambiente) contida na coluna de vidro (Figura 5.2.2f) e no tambor plástico (Figura 5.2.2g).

As esferas gel obtidas sofreram um tratamento de envelhecimento, o qual consiste em aquecer uma solução amoniacal concentrada (solução aquosa contendo 20 % em volume de solução amoniacal mín. 25 % em peso), onde as esferas gel estão imersas, a 90 °C, por 30 minutos. Este primeiro envelhecimento foi repetido uma vez, renovando a solução amoniacal, cujo volume foi, aproximadamente, uma vez e meia o volume de esferas gel envelhecidas.

As esferas gel envelhecidas foram lavadas com solução amoniacal concentrada (solução aquosa contendo 5 % em volume de solução amoniacal mín. 25 % em peso), à temperatura ambiente, para remover o nitrato de amônio formado. Foram feitas 6 lavagens, durando 15 minutos cada lavagem. Mais três lavagens foram efetuadas, agora com etanol, por 15 minutos cada lavagem, para eliminar o excesso de água na rede inorgânica, de modo a facilitar a secagem das esferas a 60 °C e prevenir a formação de trincas nas esferas secas.

³ Ocorre uma reação química entre a amônia gás e o sol de alumínio, formando uma película gelatinosa, responsável pelo aumento da resistência mecânica e da elasticidade da gota. A reação que acontece pode ser representada por:



5.3 Preparação dos Reagentes

PREPARAÇÃO DA FASE SÓLIDA *SARGASSUM SP.*

Folhas, sementes e caules da alga *Sargassum sp.*, Figura 5.3.1, usadas como biomassa, foram coletadas nas praias do litoral da Bahia. Após a coleta, as folhas, sementes e caules da alga foram lavados com a própria água do mar, para remoção da areia, secas ao sol e acondicionadas em sacos plásticos para tratamento posterior e geração de partículas livres (código **BIOL**). Este tratamento consistiu em:



Figura 5.3.1 - Folhas e sementes da alga marinha marrom *Sargassum sp.*

- lavagem da biomassa com água comum e com água destilada para remover o excesso de íons e outros materiais particulados aderidos à biomassa;
- secagem da biomassa a 60 °C por 24 horas;
- moagem da biomassa seca por 20 segundos, em moinho de panela de aço;
- classificação granulométrica do pó da biomassa;
- acondicionamento do pó classificado em frasco plástico vedado; e
- caracterização (fases presentes; aspectos topográficos; área superficial específica; grupos funcionais; e elementos químicos presentes).

PREPARAÇÃO DA FASE SÓLIDA CAULIM

O caulim foi adquirido da Companhia Vale do Rio Doce. Sua composição química foi a seguinte: 39,50% de Al_2O_3 ; 46,56% de SiO_2 ; 12,71% de H_2O ; 0,42% de TiO_2 ; 0,09% de Na_2O ; 0,66% de Fe_2O_3 ; 0,03% de K_2O ; e 0,03% de CaO . Dois

tipos de caulim foram preparados. Um, usado como fase sólida na obtenção de esferas adsorventes, foi submetido a uma calcinação a 400 °C/2h/ar (código **CAU400**). O outro, usado na síntese da zeólita 4A, foi submetido a uma calcinação a 900 °C/1h/ar (código **CAU900**), temperatura esta que o transforma na forma reativa do metacaulim. O pó de caulim foi classificado granulometricamente com auxílio de peneiras. Outras caracterizações: fases presentes, aspectos topográficos, área superficial específica e composição elementar.

PREPARAÇÃO DO SOL DE ALUMÍNIO

A preparação do sol de alumínio envolveu os seguintes passos [140]:

- dissolver 1.134,00 g de nitrato de alumínio (de pureza técnica ou analítica), em 2,4 litros de água destilada. A solução resultante deve ser cristalina e sem traços de turbidez;
- transferir a solução de nitrato de alumínio para um balão de destilação com três bocas paralelas, dotado de condensador de refluxo, funil gotejador, agitador mecânico e manta aquecedora;
- gotejar 460 ml de solução amoniacal mín. 25% em peso (de pureza técnica ou analítica) à solução de nitrato de alumínio, aquecida a 95 °C e sob agitação vigorosa;
- destilar 985 ml de água da solução de nitrato de alumínio parcialmente neutralizada; e
- caracterizar o sol resultante quanto a: pH; densidade; concentração de alumínio por quilograma do sol (gAl/kg) e por litro do sol (gAl/l).

PREPARAÇÃO DA FASE SÓLIDA ALUMINA DE TRANSIÇÃO

A alumina de transição foi sintetizada a partir do aluminato de sódio (NaAlO₂) de grau técnico. Sua preparação consistiu em dissolver 300 g de aluminato de sódio em água destilada, de modo a formar 1 litro de solução. A solução

resultante foi, então, filtrada a vácuo, de modo a eliminar as partículas sólidas presentes no aluminato de sódio. A solução filtrada foi, em seguida, neutralizada completamente com 110 ml de ácido clorídrico concentrado. O precipitado branco resultante foi filtrado e lavado com água destilada a 90 °C. A lavagem foi repetida 5 vezes para garantir a eliminação do cloreto de sódio resultante. O gel resultante foi seco a 230 °C, por 12 horas, ao ar. O material seco foi moído finamente com auxílio de um moinho de disco, sendo, então, calcinado a 400 °C/2h/ar, em forno tipo mufla. Este material recebeu o código **ALU01**.

Uma segunda alumina de transição foi preparada. Sua preparação consistiu em dissolver 1.300 g de nitrato de alumínio, $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$, de pureza técnica ou analítica), equivalendo a 176,5 g de Al_2O_3 , em 750 g de água destilada. A solução resultante foi neutralizada a quente (95 °C) através do gotejamento de 800 ml de solução amoniacal mín. 25% em peso, sob agitação vigorosa. O gel resultante foi envelhecido a 95 °C por 30 minutos. Em seguida o gel foi seco a 230 °C por 12 horas, ao ar. O material seco foi moído finamente com auxílio de um moinho de disco, sendo, então, calcinado a 400 °C/2h/ar, em forno tipo mufla. Esta alumina recebeu o código **ALU02**.

Uma terceira alumina de transição foi preparada. Sua preparação consistiu em dissolver 1.250 g de nitrato de alumínio, $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$, de pureza técnica ou analítica), equivalendo a 169,5 g de Al_2O_3 , em 900 g de água destilada. A solução resultante foi neutralizada a frio (temperatura ambiente) através do gotejamento de 800 ml de solução amoniacal mín. 25% em peso, sob agitação vigorosa. Em seguida o gel foi seco a 230 °C por 12 horas, ao ar. O material seco foi moído finamente com auxílio de um moinho de disco, sendo, então, calcinado a 400 °C/2h/ar, em forno tipo mufla. Esta alumina recebeu o código **ALU03**.

Uma quarta alumina de transição foi preparada. Usamos hidróxido de alumínio adquirido da Alcoa sob a designação HYDROGARD GP. Calcinamos este hidróxido de alumínio a 400 °C/2h/ar. O pó resultante recebeu o código **ALU04**.

As aluminas de transição (**ALU01** a **ALU04**) foram classificadas granulometricamente. Outras caracterizações: fases presentes; aspectos topográficos; área superficial específica; e composição elementar.

PREPARAÇÃO DA FASE SÓLIDA ZEÓLITA 4A

A zeólita 4A foi sintetizada de acordo com o procedimento hidrotermal descrito por SANTOS, A. e MACHADO, S. L. [266], usando autoclaves apropriadas (Figura 5.3.2). A síntese hidrotermal da zeólita 4A utiliza os seguintes reagentes: caulim (calcinado a 900 °C/1h/ar, código **CAU900**); aluminato de sódio (de pureza técnica ou analítica); hidróxido de sódio (de pureza técnica ou analítica); e água destilada. Esta síntese envolveu os seguintes passos:

- misturar as massas estequiométricas de silício (proveniente do caulim, código **CAU900**), de alumínio (proveniente do caulim de código **CAU900** e do aluminato de sódio), do sódio (proveniente do aluminato de sódio e do hidróxido de sódio) e da água destilada diretamente na autoclave, de modo a atender as razões: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,2$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,8$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$;
- homogeneizar a mistura através do sistema de agitação da própria autoclave;
- deixar a mistura resultante sob agitação, por 48 horas, a 70 °C, para promover a indução de núcleos de cristalização;
- elevar a temperatura de cristalização para 90 °C e aí permanecer por 3 horas, propiciando o crescimento dos cristais;
- filtrar os cristais resultantes;
- realizar 3 lavagens dos cristais com água deionizada, durando cada lavagem 30 minutos, para eliminar excesso de sódio;
- secar os cristais a 100 °C/ 12h/ar;



Figura 5.3.2 - Autoclave utilizada na síntese da zeólita 4A.

- calcinar os cristais a 400 °C/2h/ar; e
- classificar granulometricamente o pó de zeólita 4A (código **ZEO4A**) obtido e determinar: fases presentes; aspectos topográficos; área superficial específica; coloração; e composição elementar.

PREPARAÇÃO DE OUTROS REAGENTES

- **Etanol** (de pureza técnica ou analítica): utilizado como obtido do fornecedor. Ele tem um papel importante na estabilização da solução de alimentação, pois atua na interface das fases presentes, inibindo a transformação sol - gel antes do gotejamento desta solução de alimentação;
- **Nitratos e sulfatos dos metais Cd, Cu, Zn, Al, Ca, Mg e Na** (de pureza analítica): são utilizados como fonte dos íons metálicos para os testes de equilíbrio e de cinética de adsorção. Para estes testes, foram preparadas soluções aquosas com concentrações variadas, contendo os íons desejados;
- **Hidróxido de Sódio e Ácido Nítrico** (de pureza analítica): utilizados para o ajuste do pH nos testes de adsorção; e
- **Resina de troca iônica**: foram utilizadas duas resinas comerciais da firma RÖHM HAAS, uma não quelante e fortemente ácida (Amberlite IR120Na, de código **R_{NQ}**) e outra quelante (Amberlite IRC748, de código **R_Q**) nos testes de capacidade de adsorção, visando comparar o desempenho destas resinas com o das nossas esferas adsorventes.

5.4 Descrição dos Procedimentos dos Testes de Adsorção

Todos os testes de adsorção foram realizados no sistema batelada.

Nesta fase do trabalho, objetivamos determinar:

- a melhor matriz cerâmica livre (código **M_{ótima}**) e aglomerada na forma de esfera (código **E_{ótima}**);

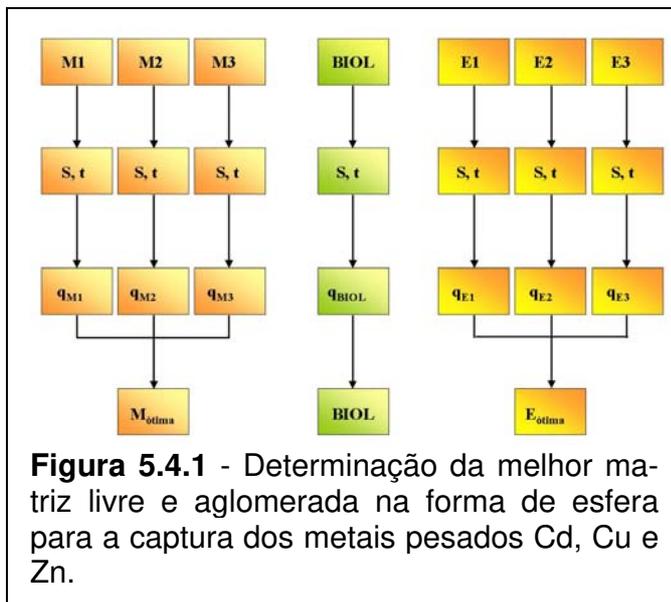
- a melhor esfera adsorvente com teores crescentes do pó da biomassa *Sargassum sp.* (código **EA_{ótima}**);
- o modelo cinético apropriado;
- o modelo de equilíbrio apropriado;
- a afinidade da biomassa *Sargassum sp.* livre (**BIOL**), do pó da matriz zeólita 4A livre (código **M3**) e das esferas de zeólita 4A sem biomassa (código **E_{0%}**) e com biomassa (**EA_{ótima}**) por Cd, Cu e Zn; e
- a afinidade da biomassa *Sargassum sp.* livre (**BIOL**), do pó da matriz zeólita 4A livre (código **M3**), das esferas de zeólita 4A sem biomassa (código **E_{0%}**) e com biomassa (**EA_{ótima}**) e de duas resinas comerciais, uma quelante (código **R_Q**) e a outra não quelante (código **R_{NQ}**), por uma solução de um efluente industrial real típico (código **S_{EI}**).

Conforme mostra a Figura 5.4.1, planejou-se a execução de testes de adsorção: - no pó das matrizes cerâmicas (**M1** representa as quatro aluminas testadas, **ALU01** a **ALU04**; **M2** representa o caulim, **CAU400**; e **M3** representa a zeólita 4A, **ZEO4A**); - no pó da biomassa *Sargassum sp.*, **BIOL**; e - nas esferas de alumina (**E1**), de alumina + caulim (**E2**) e de alumina + zeólita 4A (**E3**). Usou-se uma solução sintética (**S**), simulando um efluente de uma indústria de produção de zinco⁴, com uma composição equimolar dos íons metálicos pesados de interesse (2,0 mmol/l de Cd²⁺, 2,0 mmol/l de Cu²⁺ e 2,0 mmol/l de Zn²⁺), acrescida com outros íons metálicos (0,04 mmol/l para Al³⁺, 12 mmol/l para Ca²⁺, 4 mmol/l para Mg²⁺ e 1,0 mmol/l para Na⁺) presentes, comumente, em tais efluentes.

Para assegurar o equilíbrio entre a fase sólida e a fase líquida, o tempo (**t**) de duração do experimento foi de 24 h. O valor pH foi controlado na faixa de 4,5 - 5,0, com auxílio da adição de soluções 1M de HNO₃ ou de NaOH, sendo este valor pH medido com um pHmetro convencional. Após o tempo de equilíbrio de 24

⁴ A solução sintética usada neste trabalho baseia-se no trabalho de DA COSTA, A. C. A., DE MESQUITA, L. M. S. e TORNOVSKY, J. [127] que usaram uma solução com a seguinte composição: 6,0±0,5 mmol/l de Zn²⁺, 0,16±0,03 mmol/l de Cd²⁺, 0,16±0,01 mmol/l de Cu²⁺, 0,044±0,011 mmol/l de Al³⁺, 11,7±0,7 mmol/l de Ca²⁺, 3,7±0,5 mmol/l de Mg²⁺, 1,08±0,04 mmol/l de Na⁺, para estudar a adsorção de Cd²⁺, Cu²⁺ e Zn²⁺ em *Sargassum sp.* livre.

h, o conteúdo do frasco foi filtrado em papel de filtro (filtração média). A solução filtrada foi, então, acidificada com uma solução aquosa contendo 50% em volume de solução HNO_3 concentrada, resultando num $\text{pH} \leq 2,0$. Esta solução acidificada foi acondicionada em frascos plásticos, devidamente limpos e mantidos a 4°C , até a realização da análise química através das técnicas ICP/AES e/ou Ativação Neutrônica e/ou Absorção atômica.



Os experimentos foram realizados em duplicata.

Os testes de adsorção foram realizados em frascos plásticos de 250 ml. Estes frascos foram lavados, cuidadosamente, com solução aquosa contendo 50% em volume de ácido nítrico concentrado e com água deionizada. Dentro destes frascos foram colocados 100 ml da solução metálica desejada mais 1,0 g de fase sólida (**M1**, **M2**, **M3**, **BIOL**, **E1**, **E2** ou **E3**), caracterizando uma concentração de 10 g de adsorvente por litro da solução metálica (10 g/l). Os frascos plásticos, contendo a solução metálica e o adsorvente, foram colocados em banho-maria (Banho - maria metabólico, tipo Dubnoff, modelo 145), à temperatura de $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$, sob agitação de 100 ciclos/minutos ($\cong 2,0$ Herzt). Seguindo o procedimento acima, foram realizados testes em branco, onde os frascos plásticos continham apenas as soluções metálicas, objetivando verificar a existência de adsorção dos metais pesados pelas paredes dos frascos plásticos bem como possíveis reações de precipitações dos metais pesados na faixa de pH estudada.

A eficiência de remoção (ER(%)) dos íons metálicos pelos adsorventes foi calculada pela seguinte equação:

$$ER(\%) = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \times 100 \quad (5.4.1)$$

onde C_i é a concentração inicial de metais pesados em mmol/l ou mg/l; C_f é a concentração final ou de equilíbrio de metais pesados, em mmol/l ou mg/l.

A **capacidade de adsorção efetiva "q"** (mg/g), na condição de equilíbrio descrita, foi calculada pela equação 3.7.1.1.

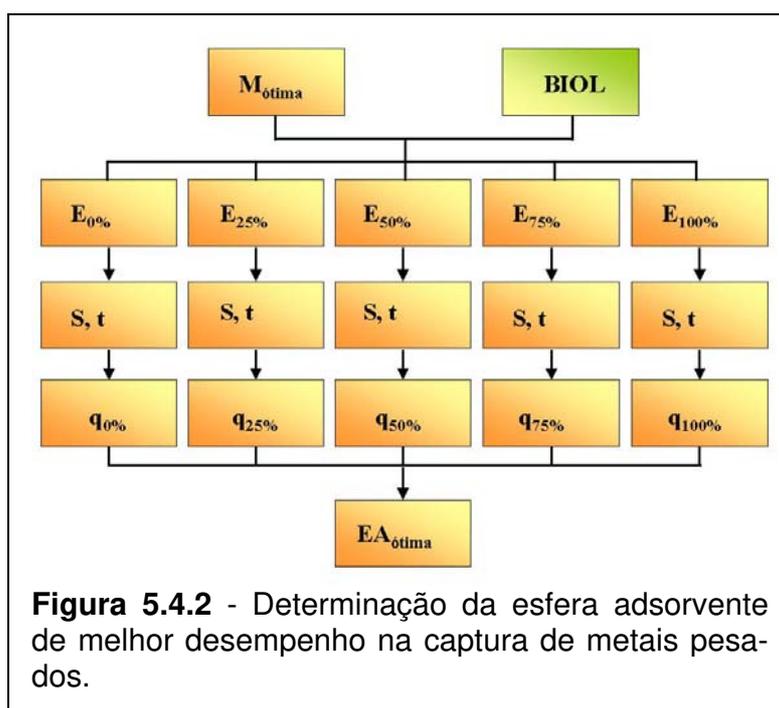
A obtenção dos valores de **q** permite, assim: - comparar a capacidade de adsorção dos adsorventes entre si; - verificar o efeito da aglomeração, na forma de esfera, sobre a capacidade adsorptiva dos adsorventes; e - determinar **M_{ótima}** e **E_{ótima}**.

A Figura 5.4.2 mostra a combinação da matriz ótima (**M_{ótima}**) com teores crescentes da biomassa *Sargassum sp.* (**BIOL**, 0%, 25%, 50%, 75% e 100%), para gerar a esfera adsorvente de melhor desempenho na captura de metais pesados (**EA_{ótima}**). As condições de adsorção foram iguais às condições descritas na Figura 5.4.1.

A obtenção dos valores de **q** permite, assim: - comparar a capacidade de adsorção dos adsorventes entre si; - determinar,

qualitativamente, o grau de inchamento em função do teor de biomassa na esfera adsorvente; e - determinar a esfera de melhor desempenho na captura de metais pesados (**EA_{ótima}**).

A Figura 5.4.3 mostra os experimentos de cinética de adsorção planeja-



dos para o ajuste de modelo. Variamos o tempo (t) de duração dos experimentos em 1 h, 6 h, 12 h, 18 h e 24 h. As demais condições de adsorção foram iguais às condições descritas na Figura 5.4.1.

A obtenção dos valores de q permite, assim: - comparar a capacidade de adsorção dos adsorventes entre si em função de t ; - determinar o ajuste do modelo de pseudo - segunda ordem de

HO, Y. S. e MCKAY, G. [142] aos dados experimentais; e - determinar o tempo ($t_{\text{ótimo}}$) de duração da adsorção dos metais pesados na esfera adsorvente.

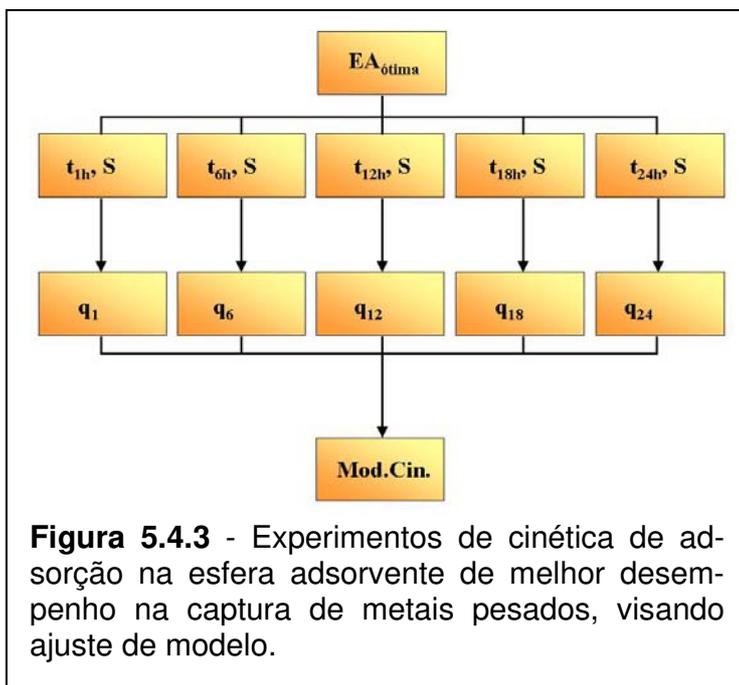


Figura 5.4.3 - Experimentos de cinética de adsorção na esfera adsorvente de melhor desempenho na captura de metais pesados, visando ajuste de modelo.

A Figura 5.4.4 mostra os experimentos de equilíbrio de adsorção planeja-

dos para o ajuste de modelos. Nestes experimentos variamos a concentração individual de Cd, Cu e Zn em 0,25 mmol/l, 0,50 mmol/l, 1,00 mmol/l, 1,50 mmol/l e 2,00 mmol/l, de modo a obter uma solução S com concentração total crescente de Cd, Cu e Zn de 0,75/l, 1,50 mmol/l, 3,00

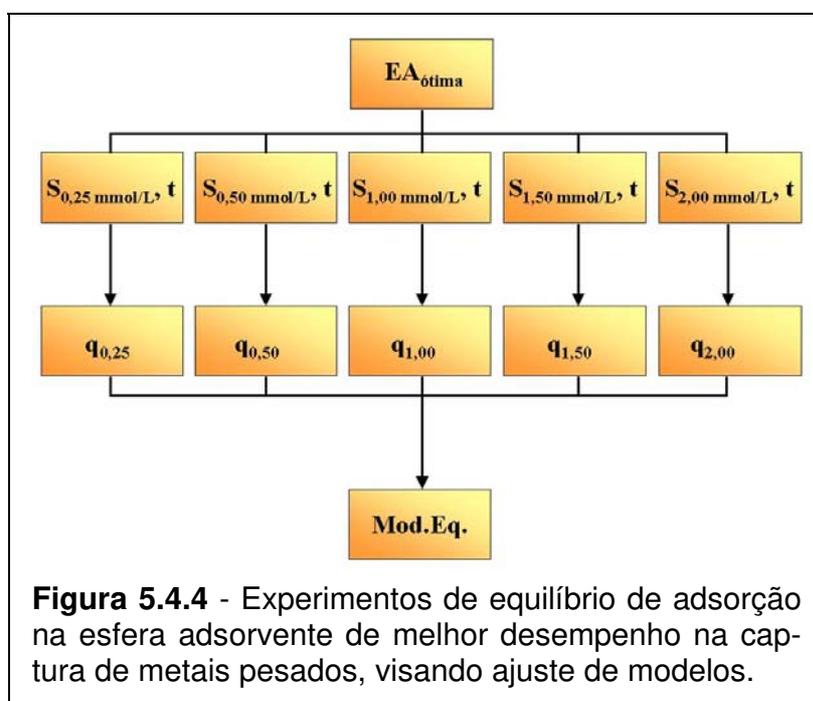


Figura 5.4.4 - Experimentos de equilíbrio de adsorção na esfera adsorvente de melhor desempenho na captura de metais pesados, visando ajuste de modelos.

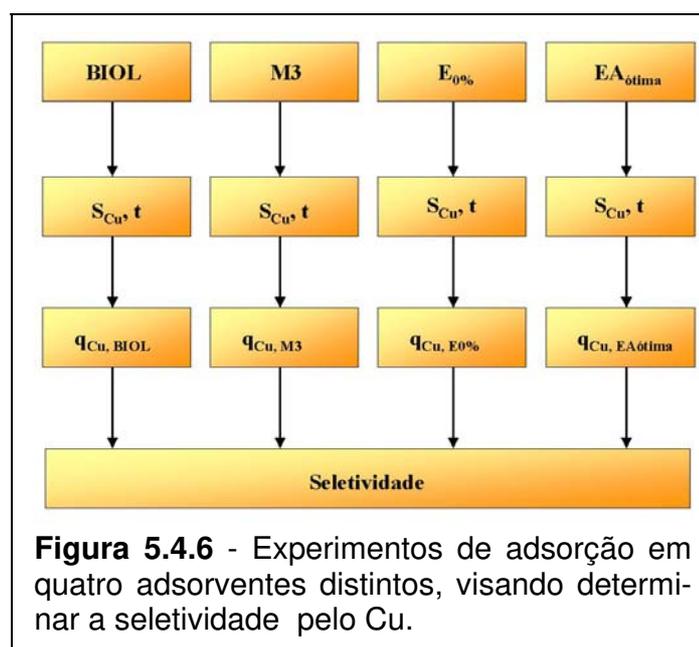
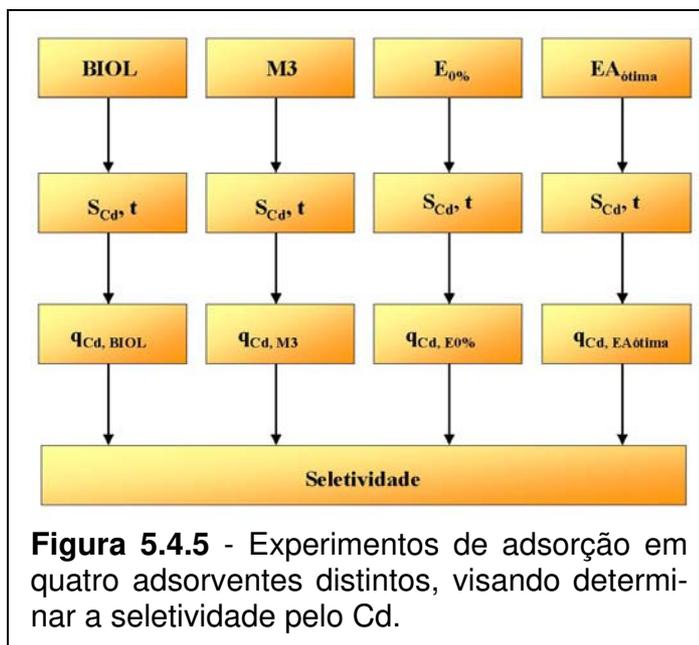
mmol/l, 4,50 mmol/l e 6,00 mmol/l. Usamos o $t_{\text{ótimo}}$ determinado nos experimentos

da Figura 5.4.3. As demais condições de adsorção foram iguais às condições descritas na Figura 5.4.1.

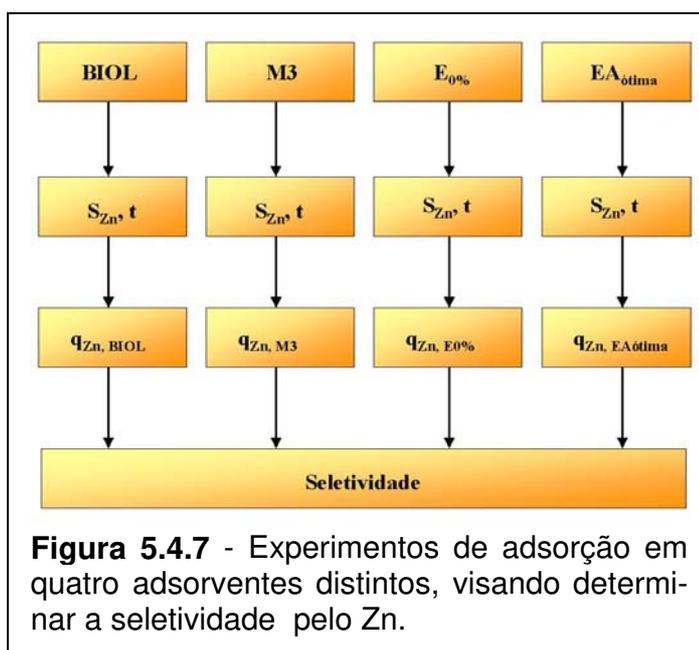
A obtenção dos valores de q permite, assim, determinar: - o efeito do aumento da concentração dos metais pesados na capacidade de adsorção do adsorvente; - o ajuste dos modelos de Langmuir e de Freundlich [141] aos resultados experimentais de equilíbrio de adsorção; e - a capacidade de adsorção máxima ($q_{máx.}$) e a afinidade dos metais pelos sítios ativos na esfera adsorvente.

Nas Figura 5.4.5, Figura 5.4.6 e Figura 5.4.7, mostramos os experimentos planejados para determinar a seletividade dos adsorventes **BIOL**, **M3**, **E_{0%}** e **EA_{ótima}** em relação a soluções individuais de Cd, Cu e Zn, contendo até 6 mmol/l destes metais, no $t_{ótimo}$. As demais condições de adsorção foram iguais às condições descritas na Figura 5.4.1.

A obtenção dos valores de q permite, assim: - avaliar a competição dos cátions Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} pelos sítios ativos dos quatro adsorventes estudados e - determinar e comparar a seletividade dos sítios ativos dos quatro adsorventes estudados pelos cátions Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} .



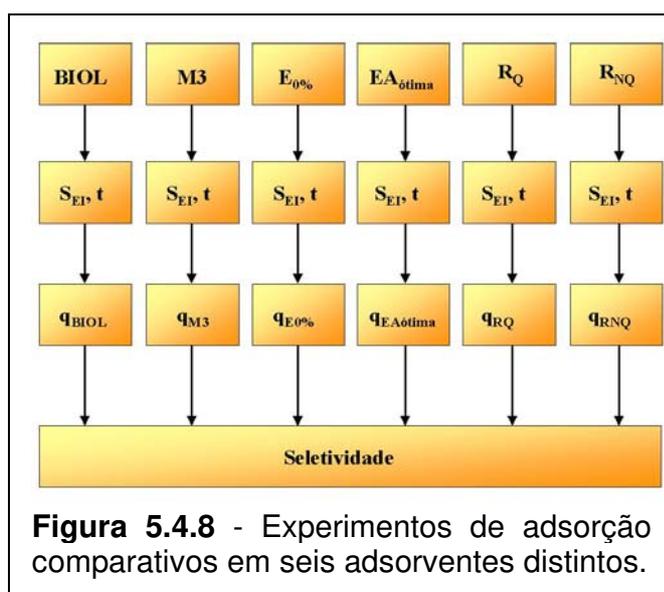
A Figura 5.4.8 mostra os experimentos planejados para determinar a seletividade dos adsorventes **BIOL**, **M3**, **E_{0%}**, **EA_{ótima}**, **R_Q** e **R_{NQ}**, em **t_{ótimo}**, em relação à solução **S_{EI}** de um efluente industrial real, a qual foi caracterizada para determinar os teores dos metais pesados Cd, Cu e Zn e de outros metais, tais como Al, Ca, Mg e Na. As demais condições de adsorção foram iguais às condições descritas na Figura 5.4.1.



A obtenção dos valores de **q** permite, assim, determinar e comparar a seletividade dos seis adsorventes estudados pelos cátions metálicos na solução de um efluente industrial real típico.

5.5 Teste da Estabilidade Química e de Hidratação dos Adsorventes

A realização dos experimentos de eluição demanda submeter os adsorventes a uma contactação com uma solução ácida, de modo que possa haver uma troca dos cátions de metais pesados adsorvidos com o cátion H_3O^+ presente nesta solução ácida, preferencialmente sem perda de massa do adsorvente.



Em função disso, foi avaliada a **estabilidade química** dos adsorventes em: - esferas de zeólita 4A + *Sargassum sp.* com ($E_{E0\%}$ e $E_{E50\%}$) e sem envelhecimento ($E_{SE0\%}$, $E_{SE25\%}$, $E_{SE50\%}$, $E_{SE75\%}$ e $E_{SE100\%}$) e - resinas trocadoras de íons comerciais (R_Q e R_{NQ}). E isto foi feito num meio ácido (solução 0,1 M de HNO_3), num meio neutro (água deionizada) e num meio básico (solução 0,1 M de $NaOH$). O procedimento consistiu em contactar 1 g (m_i) do adsorvente em 100 ml do meio, a $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$, sob agitação de 100 ciclos/min., durante 24 h, tendo sido os adsorventes secos, previamente, a $60 \text{ }^\circ\text{C}$, por 24 h. Em seguida, o adsorvente foi filtrado, seco a $60 \text{ }^\circ\text{C}$, por 24 h e pesado (m_f) e a perda de massa percentual ($PM(\%)$) foi calculada pela razão:

$$PM(\%) = \left(\frac{m_i - m_f}{m_i} \right) \times 100 \quad (5.5.1)$$

A determinação da **hidratação** ($GH(\%)$, grau de hidratação), responsável pelo inchamento do adsorvente, seguiu, basicamente, o mesmo procedimento usado na determinação da estabilidade química de esferas de zeólita 4A + *Sargassum sp.* com ($E_{E0\%}$ e $E_{E50\%}$) e sem envelhecimento ($E_{SE0\%}$, $E_{SE25\%}$, $E_{SE50\%}$, $E_{SE75\%}$ e $E_{SE100\%}$) e de resinas trocadoras de íons comerciais (R_Q e R_{NQ}). O procedimento consistiu em contactar 1 g (m_i) do adsorvente em 100 ml de água deionizada, a $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$, sob agitação de 100 ciclos/min., durante 24 h. Em seguida, o adsorvente foi filtrado. O excesso de solução do meio foi retirado da superfície do adsorvente, por contactação com papel de filtro. O adsorvente seco foi pesado (m_f) e o ganho de massa percentual, representado por $GH(\%)$, foi calculado pela razão:

$$GH(\%) = \left(\frac{m_f - m_i}{m_i} \right) \times 100 \quad (5.5.2)$$

5.6 Técnicas de Caracterização Utilizadas

Para caracterização dos adsorventes, usamos as seguintes técnicas:

- Difractometria de Raios X (análise DRX, Difractômetro de Raios X, RIGAKU, MOD. GEIGERFLEX, semi-automático, monocromador de cristal curvo de grafite, tubo de raios X com radiação $CuK\alpha$, $\lambda=1,54178 \text{ \AA}$ e porta - amostra gira-

tório): para determinar as fases presentes e o grau de cristalinidade delas, tanto nas microesferas quanto nas fases sólidas que as constituem;

- Análise por Microsonda ou análise EDS (JEOL, MOD. JXA 8900 RL): para identificar a distribuição dos elementos presentes bem como inferir a presença da biomassa na esfera adsorvente. A análise EDS (Espectrometria de Energia Dispersiva) permite realizar análise qualitativa e quantitativa de todos elementos, do Berílio (Be) até o Urânio (U), com boa sensibilidade e precisão;
- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV, JEOL, MOD. JFM 840A): para avaliar aspectos topográficos das fases sólidas, das esferas adsorventes e dos aglomerados que as constituem (forma e tamanho dos agregados e/ou aglomerados e microporosidade);
- Método BET (MOD. NOVA1000, QUANTACHROME, gás nitrogênio): para determinar a superfície específica dos adsorventes e classificar/quantificar a microporosidade⁵;
- Técnica de Picnometria com gás hélio (Multipycnometer da QUANTACHROME): Esta técnica permite determinar a densidade verdadeira, isto é, a razão entre a massa da partícula sólida e seu volume, no qual se exclui volume de poros abertos e fechados. Esta técnica utiliza o princípio do deslocamento de um fluido, também denominado de Princípio de Arquimedes. O fluido utilizado é o hélio. Suas moléculas de pequena dimensão atômica penetram em fendas e poros de até 2,5 Å, viabilizando a contabilidade destes poros e a determinação da densidade verdadeira;
- Equipamento de tração - compressão INSTRON (modelo FLOOR-MODEL TT.DM): A resistência mecânica à compressão (**RMC**) é um ensaio destrutivo, onde se registra a carga de compressão aplicada à superfície de uma esfera até ocorrer uma fratura na esfera e uma queda da carga aplicada. Para cada

⁵ Para verificar a sobrevivência de uma estrutura de poros na rede inorgânica, determina-se as características de adsorção de um gás, no caso nitrogênio, na superfície destes poros (Método BET). Assim fazendo, é possível obter: - isothermas de adsorção/dessorção; - uma distribuição dos tamanhos dos poros, permitindo a sua classificação em **microporos** (diâmetro < 20 Å), em **mesoporos** (diâmetro entre 20 e 500Å) ou em **macroporos** (diâmetro superior a 500 Å); e o valor da superfície específica (Sg) dos poros, expressa em m² por grama [141, 144, 267].

lote de esferas adsorventes, realizamos dez (10) ensaios de compressão. O valor de **RMC** é uma média ponderada destes dez ensaios;

- Técnica de Absorção Atômica (**AAS**, MOD. Analyst 300 PERKIN ELMER): para determinar as concentrações iniciais e residuais dos elementos presentes nas soluções sintéticas de metais pesados. Esta técnica é aplicada na determinação de um grande número de elementos, com exceção dos gases nobres, halogênios, C, H, N, O, S e P, com alta sensibilidade e boa precisão;
- Técnica de Absorção no Infravermelho (ABB Bomem, MOD. MB102): para determinação dos grupos funcionais presentes nas fases sólidas;
- Técnica de Análise por Ativação Neutrônica (**AAN**, reator nuclear TRIGA MARK I IPR-R1; detector HPGe coaxial, modelo GEM-10175-P da EG & G ORTEG; programa de tratamento do espectro gama, Genie-PC modelo S400 da CANBERRA). Esta técnica realiza análise qualitativa e quantitativa. Permite determinar, com boa sensibilidade e exatidão, elementos que possuem propriedades nucleares (isótopos radioativos) e que possam ser ativados adequadamente quando bombardeados por nêutrons;
- Técnica de Espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado - ICP/AES (Spectroflame): para determinação de íons metálicos na fase líquida (solução) e nas fases sólidas. Esta técnica é apropriada para determinação de ppm's de um grande número de elementos, com algumas exceções. Por exemplo, a determinação do sódio (Na^+) e potássio (K^+) não é possível, por limitação do equipamento utilizado. No caso do silício (Si^{4+}), existem limitações laboratoriais no CDTN/CNEN para preparar adequadamente a amostra; e
- Faixa de diâmetro e esfericidade: Usou-se o equipamento Comparador Ótico para determinar a faixa de diâmetro e a esfericidade das esferas adsorventes. Medimos vinte (20) esferas em duas posições diametrais distintas. O diâmetro médio resulta de uma média ponderada dos diâmetros numa única posição diametral. A esfericidade resulta da determinação da razão dos diâmetros determinados em duas posições diametrais distintas e a determinação da média ponderada destas razões.

6. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

6.1 Síntese e Caracterização das Fases Sólidas Adsorventes

FASE SÓLIDA: *SARGASSUM SP.*

O pó da biomassa *Sargassum sp.* livre (**BIOL**) mostrou uma coloração marrom escuro. Suas partículas têm diâmetro $\leq 38 \mu\text{m}$.

A análise DRX desse pó mostrou um material com acentuada característica de amorfismo, como pode ser visto na Figura 6.1.1. Esta análise sugere, ainda, a presença de traços das fases aragonita (CaCO_3), halita (NaCl), quartzo (SiO_2) e periclásio (MgO), plausíveis de existirem, em função da origem marinha da alga. A presença de somente traços destas fases mostrou que o procedimento de lavagem foi adequado para remover materiais particulados associados à biomassa, tais como fragmentos de conchas marinhas (fonte de Ca), areia (fonte de Si) e sal (fonte de Na, K, Ca e Mg).

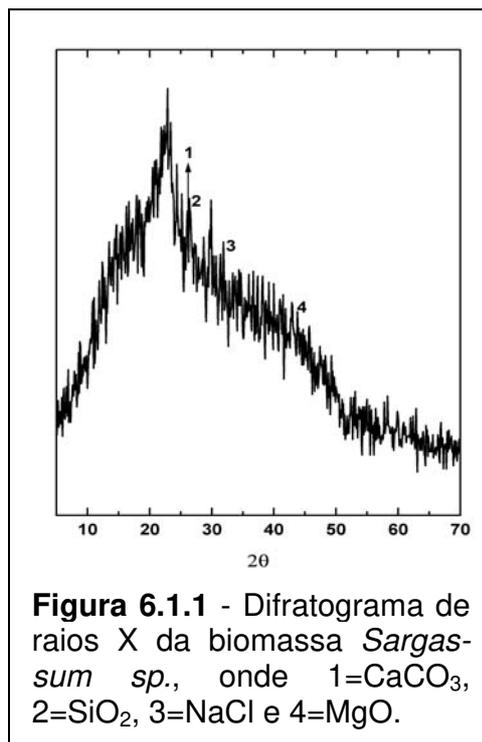


Figura 6.1.1 - Difratograma de raios X da biomassa *Sargassum sp.*, onde 1= CaCO_3 , 2= SiO_2 , 3= NaCl e 4= MgO .

Usou-se duas técnicas analíticas complementares, Análise por Ativação Neutrônica (**AAN**) e Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (**ICP/AES**), para avaliar a composição elementar do pó de *Sargassum sp.* e das outras fases sólidas, conforme mostra a Tabela 6.1.1. Estas duas técnicas comprovaram que a biomassa já traz, adsorvidos em seus sítios ativos e/ou microprecipitados e/ou ocluídos, os seguintes elementos: Al, Mg, Fe, Ca, Na, Cd, Cu e Zn. Como era de se esperar, o principal constituinte da biomassa processada, o ácido alginico, captura e fixa uma quantidade muito maior de Ca (74.000

ppm de CaO, equivalendo a cerca de 52900 ppm de Ca ou 52,9 mg de Ca em 100 g da biomassa) e de Mg (cerca de 10.000 ppm de MgO, equivalendo a cerca de 6.030 ppm de Mg ou 6 mg de Mg em 100 g da biomassa).

Tabela 6.1.1 - Análise química das fases sólidas, utilizando as técnicas AAN e ICP/AES.

Elementos	Técnicas de Análise							
	AAN*				ICP/AES*			
	BIOL	CAU	ZEO4A	ALU01	BIOL	CAU	ZEO4A	ALU01
Al ₂ O ₃ (%)	0,43±0,04	45,35±0,38	26,45±0,94	-	0,57±0,02	41,57±0,19	27,78±0,00	-
SiO ₂ (%)	-	-	-	-	-	-	-	-
MgO (%)	0,93±0,12	3,65±0,33	<0,50	-	1,04±0,02	≤0,02	≤0,02	≤0,02
CaO (%)	-	-	-	-	7,40±0,01	≤0,01	≤0,01	≤0,01
Na ₂ O (%)	≤0,05	0,19±0,01	14,83±0,13	-	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃ (%)	0,23±0,03	0,60±0,03	0,31±0,01	-	0,29±0,01	0,69±0,01	0,50±0,01	≤0,01
TiO ₂ (%)	-	-	-	-	≤0,03	0,83±0,02	0,43±0,02	≤0,02
CdO (ppm)	-	-	-	-	<11,4	<11,4	<11,4	<11,4
CuO (ppm)	-	-	-	-	16,25±1,24	18,75±1,25	18,75±1,25	<6,25
ZnO (ppm)	277,57±4,89	-	-	-	298,73±6,22	22,41±1,24	16,18±1,24	21,16±1,24
PF (%)	-	13,15±0,15	-	-	-	13,15±0,15	-	-

*Média mais desvio padrão entre duas amostras.
BIOL=Biomassa livre; CAU= Caulim; ZEO4A= Zeólita 4A; e ALU01=Alumina de transição via aluminato.

Os três metais pesados Cd, Cu e Zn apresentaram, respectivamente, teores equivalentes a 0,01 mg, 0,012 mg e 0,24 mg, em 100 g da biomassa, teores estes iguais ou inferiores aos teores permitidos para descarte no meio ambiente, respectivamente, 0,01 mg/l, 0,5 mg/l e 5,0 mg/l.

Os teores dos elementos, encontrados nas duas técnicas analíticas, mostraram boa reprodutibilidade. Para os objetivos deste trabalho de tese, portanto, os resultados de uma técnica substituirá ou complementar a análise de uma determinada amostra.

A Figura 6.1.2 mostra o espectro EDS da biomassa *Sargassum sp.*. Esta análise confirma, qualitativamente, a presença de C e O, constituintes básicos da biomassa, e dos elementos Mg, Al, Ca e Fe. Adicionalmente, mostra a presença de Si, o qual não foi quantificado pelas análises **AAN** e **ICP/AES**. Essa análise mostra, ainda, a presença de enxofre, S, o qual faz parte de outro constituinte da biomassa, o Fucoidan, o qual é composto de polissacarídeos sulfatados.

A Figura 6.1.3 mostrou um espectro infravermelho típico da biomassa Sar-

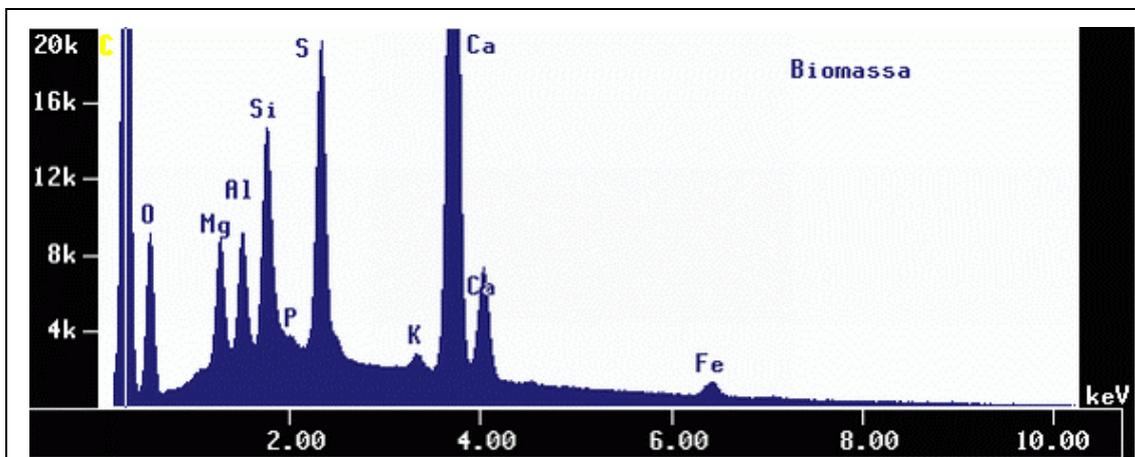


Figura 6.1.2 - Espectro EDS da biomassa *Sargassum sp.*.

gassum sp.. De acordo com este espectro, pode-se identificar seis grupos funcio-

nais, caracterizados pelas suas freqüências de vibração: - (a) 3.373 cm^{-1} , fre-

qüência atribuída aos gru-

pos funcionais – H-O e –

N-H; (b) 2.926 cm^{-1} , fre-

qüência atribuída ao gru-

po funcional – C-H; (c,d)

1.643 cm^{-1} e 1.419 cm^{-1} ,

freqüências atribuídas ao

grupo funcional – COO^- ;

(e) 1.250 cm^{-1} , freqüência

atribuída ao grupo funcio-

nal – SO_3 ; (f) 1.128 cm^{-1} ,

freqüência atribuída ao

grupo funcional – C-O dos

compostos éteres; e (g)

1.062 cm^{-1} , freqüência atribuída ao grupo funcional – C-O dos compostos alcoóli-

cos. Confirmou-se, portanto, a presença dos dois principais sítios ativos da bio-

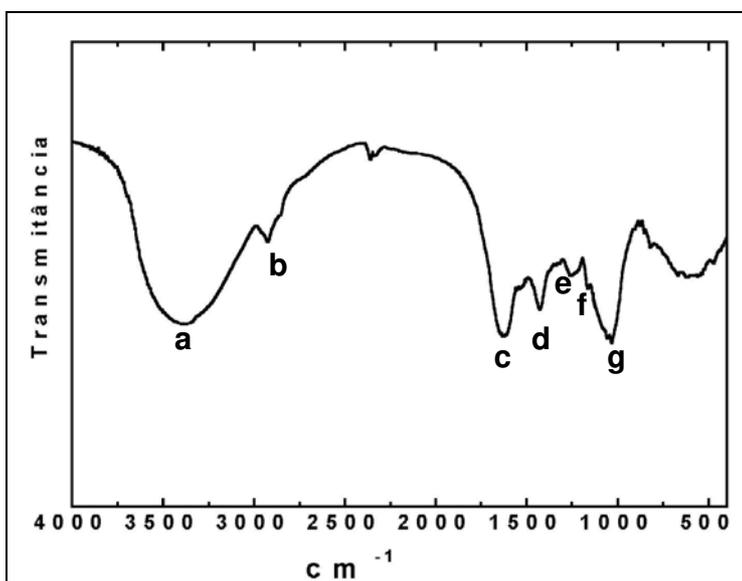


Figura 6.1.3 - Espectro de infravermelho da biomassa *Sargassum sp.*.

Confirmou-se, portanto, a presença dos dois principais sítios ativos da bio-

massa *Sargassum sp.*, constituídos pelos grupos funcionais carboxílicos, $-\text{COO}^-$, $\text{R}-\text{COO}^-$, e pelos grupos funcionais sulfatados, $-\text{SO}_3$, $\text{R}-\text{SO}_4^-$ [268].

A Figura 6.1.4 mostra aspectos morfológicos das partículas do pó da biomassa *Sargassum sp.*. Podemos observar a presença predominante de agregados de partículas compactas e de pequenas partículas alongadas, delgadas e individuais, de natureza fibrosa. Maiores aumentos foram impraticáveis na análise MEV, impedindo uma observação mais precisa de outros aspectos topológicos da superfície destas partículas. É perceptível, no entanto, a natureza compacta dos aglomerados, sem uma microporosidade visível, bem de acordo com os baixos valores de área superficial específica, S_g , cerca de $10 \text{ m}^2/\text{g}$, com volume total de poro, V_{TP} , igual a $0,02 \text{ cm}^3/\text{g}$, poros estes com diâmetro máximo, d_{MAXP} , igual a 1.093 \AA e diâmetro médio, d_{MEDP} , igual a 66 \AA .

FASE SÓLIDA: CAULIM

O pó de caulim (**CAU**, **CAU400** e **CAU900**) tem uma cor branca. Suas partículas têm diâmetro $\leq 38 \text{ \mu m}$.

A Figura 6.1.5 mostra os difratogramas do caulim como recebido da C-VRD - Cia. Vale do Rio Doce (**CAU**) e calcinado a $400 \text{ }^\circ\text{C}/2\text{h/ar}$ (**CAU400**) e a $900 \text{ }^\circ\text{C}/1\text{h/ar}$ (**CAU900**). Os difratogramas das Figura 6.1.5 (a) e Figura 6.1.5 (b) são típicos de uma caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) bem cristalizada. A Figura 6.1.5 (c) mostra o difratograma do

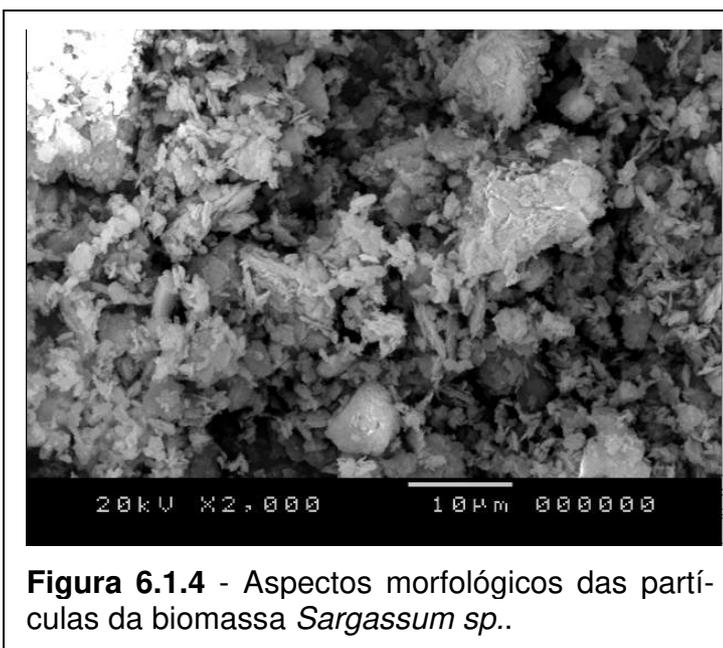


Figura 6.1.4 - Aspectos morfológicos das partículas da biomassa *Sargassum sp.*

metacaulim¹, o qual origina da desestruturação da caulinita em alta temperatura. Esta desestruturação é acompanhada da decomposição da caulinita em seus óxidos principais, tendo sido identificadas fases de transição de alumina (γ -, η - e δ - Al_2O_3), SiO_2 (cristobalita) e TiO_2 (anastásio). O metacaulim possui a reatividade necessária para seu uso como fonte para a síntese da zeólita 4A².

A Tabela 6.1.1 mostra que o caulim já traz, adsorvidos em seus sítios ativos e/ou microprecipitados e/ou ocluídos, os seguintes elementos: Mg, Ca, Na, Fe, Ti, Cd, Cu e Zn. Há uma discrepância nos teores de Mg fornecidos pelas duas técnicas. Comparando, no entanto, com o teor deste elemento, obtido na zeólita 4A, também mostrado na Tabela 6.1.1, sintetizada a partir do caulim, nota-se que o valor que traduz, melhor, o real teor de Mg é dado pela análise

ICP/AES. O teor de Fe_2O_3 (equivalendo a cerca de 4,8 mg de Fe, em 100 g de caulim) é suficiente para conferir uma cor ferruginosa à zeólita 4A, sintetizada com tal caulim. O teor de Al_2O_3 é compatível com aqueles valores informados pelo fornecedor. A análise do Si e do Al por Espectrometria de Absorção Atômica (**AAS**) mostra que o caulim tem um teor de SiO_2 de $47,28 \pm 0,65\%$ e de Al_2O_3 de $38,81 \pm 0,53\%$, dando uma razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de aproximadamente 2,07.

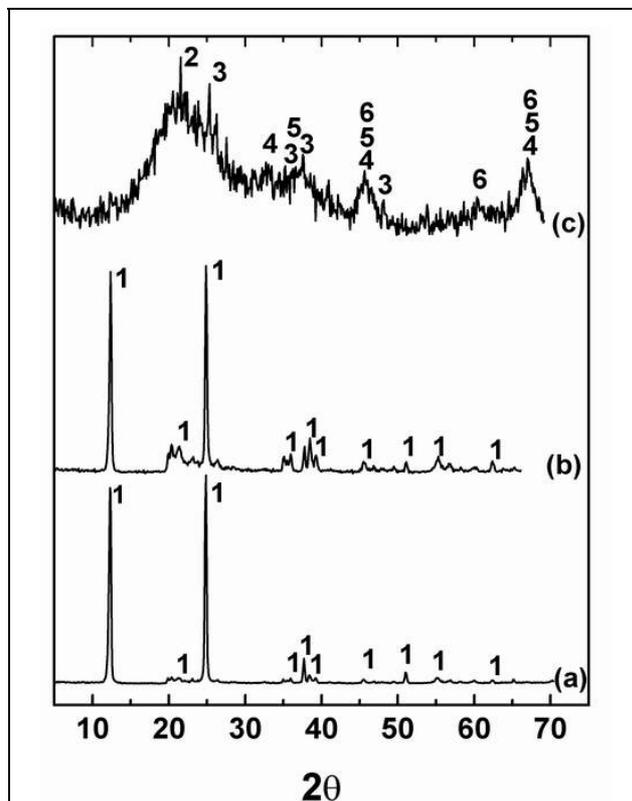


Figura 6.1.5 - Difratoograma de raios X : (a) **CAU**, (b) **CAU400** e (c) **CAU900**, onde: 1=caulinita; 2=cristobalita; 3=anastásio; 4= δ - Al_2O_3 ; 5= η - Al_2O_3 ; e 6= γ - Al_2O_3 .

¹ A metacaulinização envolve a calcinação do caulim em uma temperatura de aproximadamente 900 °C, onde ocorre a desidroxilação da caulinita, segundo a reação: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \rightarrow \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$. Deste processo resulta o metacaulim, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, um produto com amorfismo, segundo a difração de raios X [266].

² Reação de obtenção da zeólita 4A: $6\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 + 12\text{NaOH} + 21\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ [266].

A Figura 6.1.6 mostra o espectro EDS do caulim (**CAU**). Esta análise confirma, qualitativamente, a presença de Al e Si, constituintes básicos do caulim, e dos elementos C, O, Na, Ti e Fe. O Mg não foi detectado.

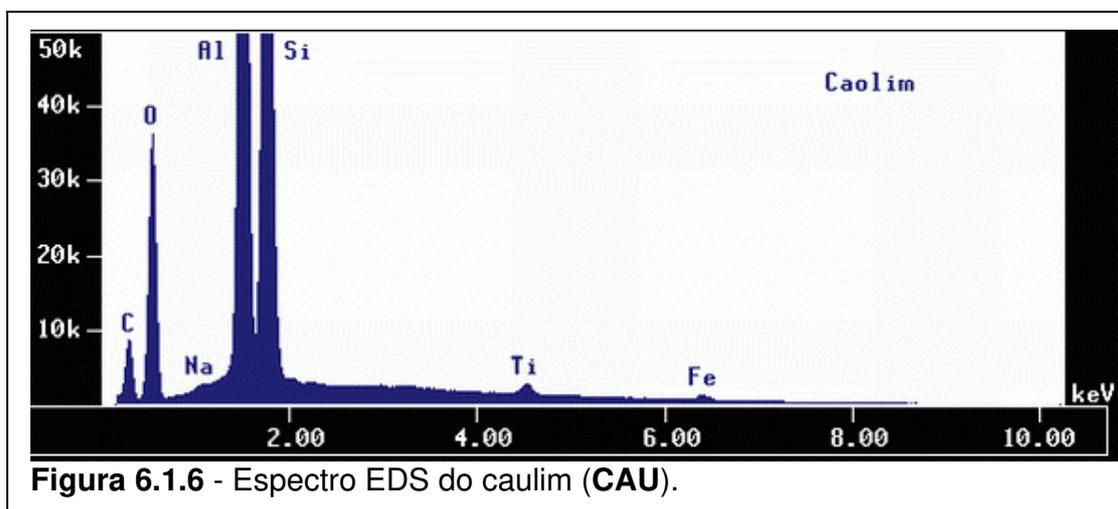


Figura 6.1.6 - Espectro EDS do caulim (**CAU**).

A Figura 6.1.7 mostra os espectros infravermelhos típicos do caulim (**CAU**) e do metacaulim (**CAU900**). Para o caulim (Figura 6.1.7 (a)), os grupos funcionais e suas freqüências de vibrações são: (a) **Si - O** ($\equiv\text{Si} - \text{O}$, em SiO_4) em $1.132 - 986 \text{ cm}^{-1}$, 699 cm^{-1} , 468 cm^{-1} e 425 cm^{-1} ; (b) **Al^{VI}- OH** (em AlO_4) em 914 cm^{-1} ; e (c) **Si-O-Al^{VI}** em 793 cm^{-1} , 755 cm^{-1} , 540 cm^{-1} . Para o metacaulim (Figura 6.1.7 (b)), os grupos funcionais e suas freqüências de vibrações são: (d) **Si - O** ($\equiv\text{Si} - \text{O}$, em SiO_4) em 1.093 cm^{-1} e 467 cm^{-1} e (e) **Al^{VI}- OH** (em AlO_4) em 810 cm^{-1} [268].

A Figura 6.1.8 mostra aspectos morfológicos das partículas do pó de **CAU** e **CAU900**. Conforme a Figura 6.1.8 (a), o caulim cristalizou no formato prismático (sistema monoclinico), na forma de placas diminutas, delgadas, configuradas em hexágonos ou romboedros [269]. Como mostra a Figura 6.1.8 (b), os aspectos morfológicos do caulim foram preservados no metacaulim. A caulinita possui uma área superficial específica, S_g , de $26 \text{ m}^2/\text{g}$, com volume total de poro, V_{TP} , igual a $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$, poros estes com diâmetro máximo, d_{MAXP} , igual a 766 \AA e diâmetro médio, d_{MEDP} , igual a 167 \AA .

FASE SÓLIDA: ZEÓLITA 4A

O pó de zeólita 4A (**ZE04A**) tem uma coloração ferruginosa, consequência da presença do Fe no caulim, principal reagente na sua síntese. Suas partículas têm diâmetro $\leq 38 \mu\text{m}$.

A Figura 6.1.9 mostra o difratograma de raios X, típico da nossa zeólita 4A ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{1,85}\text{O}_{7,75}\cdot 1\text{H}_2\text{O}$, também representada por $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 1,85\text{SiO}_2\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ [270]), obtida pelo processo hidrotérmal, utilizando caulim como matéria-prima [266]. Como pode-se observar no difratograma, esta zeólita 4A tem elevada cristalinidade, com traços da fase caulim. Neste difratograma, pode-se observar, também, um halo de amorfismo, atribuído à caulinita não transformada em zeólita.

Durante o processo de cristalização dessa zeólita ocorre uma purificação da matriz resultante. Alguns dos principais elementos contaminantes, provenientes do caulim, têm seu teor reduzido, como é o caso do Fe e do Ti, conforme mostram os resultados na Tabela 6.1.1.

A análise **AAS** da zeólita 4A revelou os seguintes teores $33,15\pm 0,99\%$ de SiO_2 e $27,11\pm 0,66\%$ de Al_2O_3 , dando uma razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de aproximadamente 2,08.

A Figura 6.1.10 mostra o espectro EDS da nossa zeólita 4A. Pode-se observar a presença dos elementos estruturais Si, Al, Na e O, bem como dos contaminantes Fe e Ti.

A Figura 6.1.11 mostra o espectro infravermelho da zeólita 4A. O espectro está limitado a uma região de frequência de vibrações entre 1400 cm^{-1} e 400 cm^{-1} , região das vibrações fundamentais dos tetraedros SiO_4 e AlO_4 , característica da

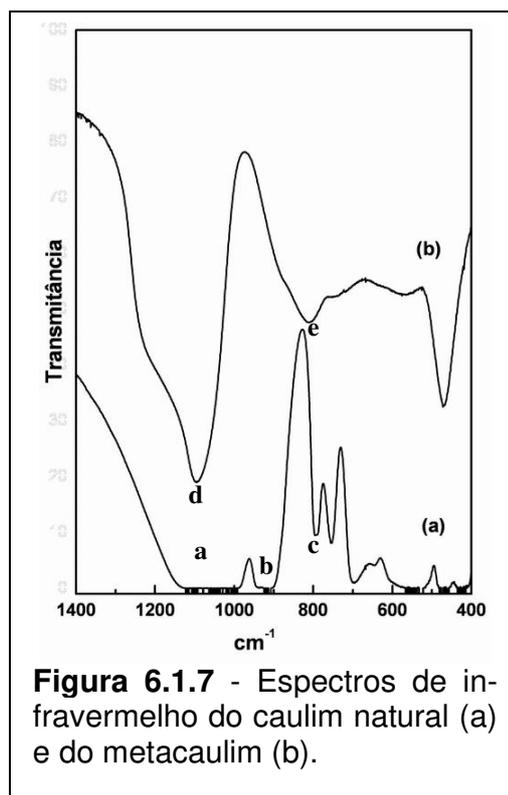
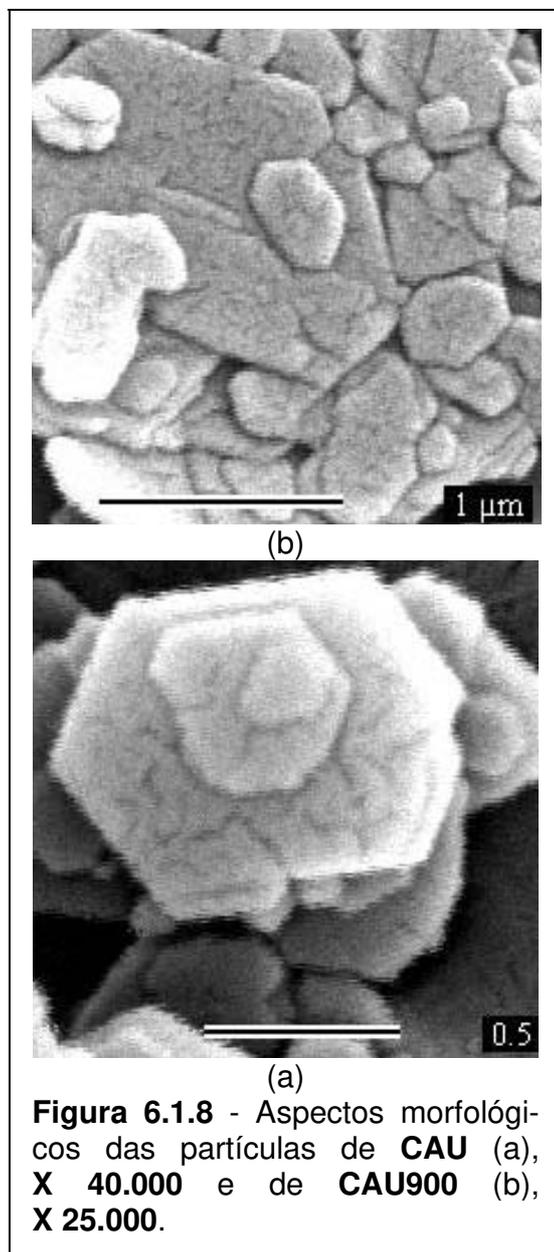


Figura 6.1.7 - Espectros de infravermelho do caulim natural (a) e do metacaulim (b).

estrutura do retículo cristalino da zeólita 4A [268].

A Figura 6.1.12 mostra aspectos morfológicos da zeólita 4A. Este material cristaliza no sistema cúbico, no formato de microcristais cúbicos, com tamanho reportado de 3,5 μm e com acentuada capacidade de aglomerar [271]. Da aglomeração destes microcristais, resulta uma macroporosidade que permitirá um fluido permear a microporosidade de rede mostrada na Figura 3.4.1 e acessar o maior número possível de sítios catiônicos trocáveis bem como entrar em contato com as moléculas de água ocluídas nos canais da estrutura de rede da zeólita 4A. Nossa zeólita 4A apresenta um valor de superfície específica baixo, 20 m^2/g , com volume total de poro, V_{TP} , igual a 0,04 cm^3/g , poros estes com diâmetro máximo, d_{MAXP} , igual a 1.315 \AA e diâmetro médio, d_{MEDP} , igual a 77 \AA . Este valor baixo de superfície específica não reflete o valor real, já que as moléculas de nitrogênio (gás usado no método BET) têm uma área molecular (a_m) de 16,2 \AA^2 , a 77 K, sendo maior que a área das janelas da zeólita 4A, 4,2 \AA^2 ($\cong 14 \text{\AA}^2$), dificultando o método BET de determinar a área superficial específica real, associada com a microporosidade de rede desta zeólita. Contudo, um valor medido de 635 m^2/g foi reportado para a zeólita 4A [31].



FASE SÓLIDA: ALUMINAS DE TRANSIÇÃO

Os pós de alumina de transição produzidos (**ALU01**, **ALU02** e **ALU03**) e da alumina comercial (**ALU04**) são brancos, possuindo partículas com diâmetro $\leq 38 \mu\text{m}$.

Figura 6.1.13 e Figura 6.1.14 mostram, respectivamente, os difratogramas típicos das aluminas de transição **ALU01**, **ALU02** e **ALU03** e da alumina comercial **ALU04**. Para as amostras **ALU01**, **ALU02** e **ALU03**, os difratogramas mostram raias difusas, características da fase predominante bohemita ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$). Traços das fases gibbsita ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e bayerita, ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$), não identificados na Figura 6.1.13, também estão presentes; traço do aluminato de sódio $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, representado pela fórmula química $\text{Na}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$, foi detectado apenas na amostra **ALU01**. A calcinação destas aluminas a $400^\circ\text{C}/\text{ar}$ promove rearranjos em suas estruturas, resultando na obtenção das seguintes aluminas de transição: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (predominante, a única a ser indicada na Figura 6.1.13) e traços de $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. O difratograma da amostra **ALU04** mostrou raias nítidas da gibbsita (Figura 6.1.14(a)) e a fase bohemita na amostra calcinada a $400^\circ\text{C}/\text{ar}$, Figura 6.1.14(b).

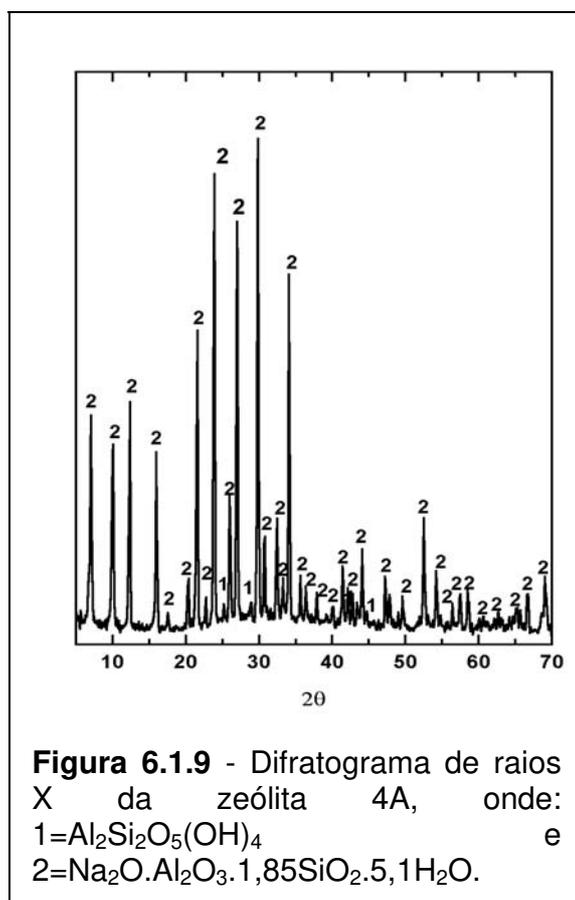


Figura 6.1.9 - Difratograma de raios X da zeólita 4A, onde: 1= $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ e 2= $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 1,85\text{SiO}_2\cdot 5,1\text{H}_2\text{O}$.

Apenas a amostra **ALU01** foi analisada pela técnica **ICP/AES** (veja Tabela 6.1.1). É uma alumina com bom grau de pureza, com teores inexpressivos de Cd, Cu e Zn.

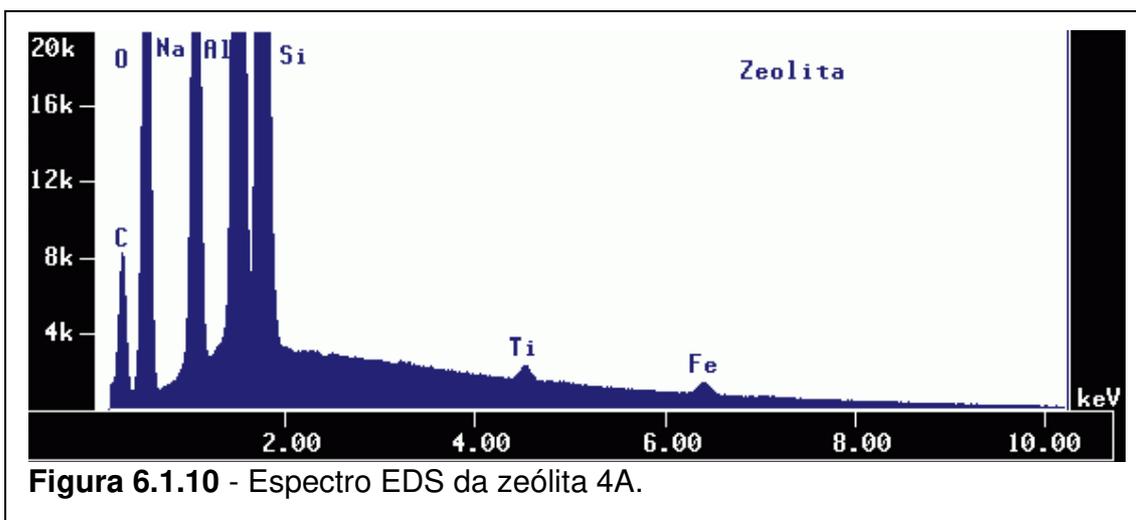


Figura 6.1.10 - Espectro EDS da zeólita 4A.

A Figura 6.1.15 mostra o espectro EDS de **ALU01**. Pode-se observar a presença dos elementos estruturais Al e O, bem como dos contaminantes Cl, Si e Fe.

A Figura 6.1.16 mostra aspectos morfológicos das amostras **ALU01** a **ALU04**. Os aglomerados das partículas das aluminas de transição apresentam-se, caracteristicamente, esferoidais. Estas aluminas possuem elevada superfície específica. A alumina **ALU01** apresentou um valor de superfície específica de 274 m²/g, com volume total de poro, **V_{TP}**, igual a 0,22 cm³/g, poros estes com diâmetro máximo, **d_{MAXP}**, igual a 963 Å e diâmetro médio, **d_{MEDP}**, igual a 32 Å.

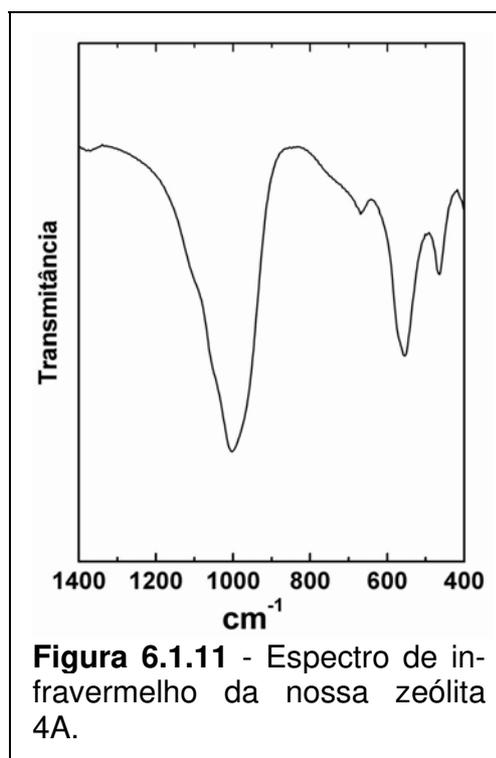


Figura 6.1.11 - Espectro de infravermelho da nossa zeólita 4A.

A alumina **ALU02** tem um valor de superfície específica de 232 m²/g, com volume total de poro, **V_{TP}**, igual a 0,22 cm³/g, poros estes com diâmetro máximo, **d_{MAXP}**, igual a 779 Å e diâmetro médio, **d_{MEDP}**, igual a 38 Å. A alumina **ALU03** apresentou um valor de superfície específica de 242 m²/g, com volume total de poro, **V_{TP}**, igual a 0,28 cm³/g, poros estes com diâmetro máximo, **d_{MAXP}**, igual a 902 Å e diâmetro médio,

d_{MEDP} , igual a 47 Å. A alumina **ALU04** tem um valor de superfície específica de 247 m²/g, com volume total de poro, V_{TP} , igual a 0,21 cm³/g, poros estes com diâmetro máximo, d_{MAXP} , igual a 1.087 Å e diâmetro médio, d_{MEDP} , igual a 34 Å.

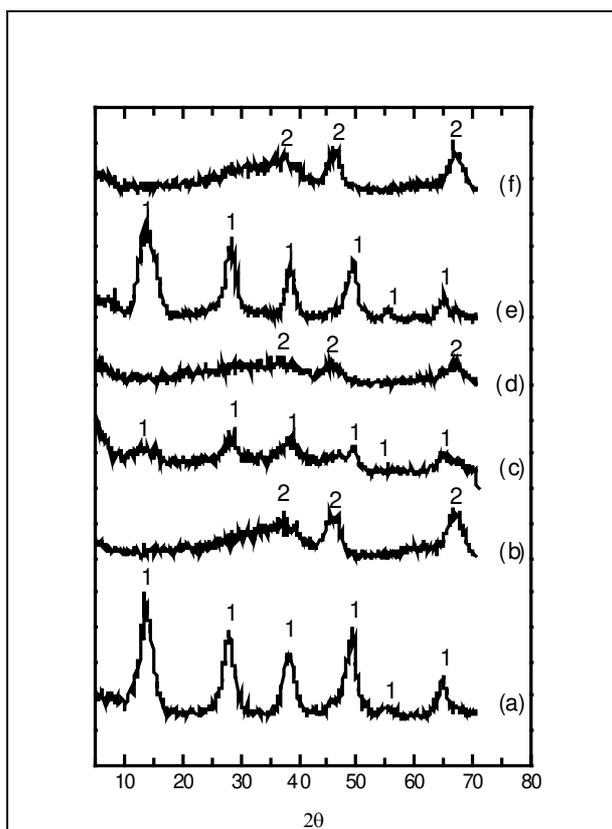


Figura 6.1.13 - Difratoograma de raios X das aluminas: **ALU01** seca (a) e calcinada (b); **ALU02** seca (c) e calcinada (d); **ALU03** seca (e) e calcinada (f), onde 1=bohemita e 2= γ -Al₂O₃.

Em resumo, podemos dizer que as fases sólidas produzidas (**BIOL**, **CAU400**, **ZEO4A** e **ALU01** a **ALU04**) apresentam teores inexpressíveis dos elementos Cd, Cu e

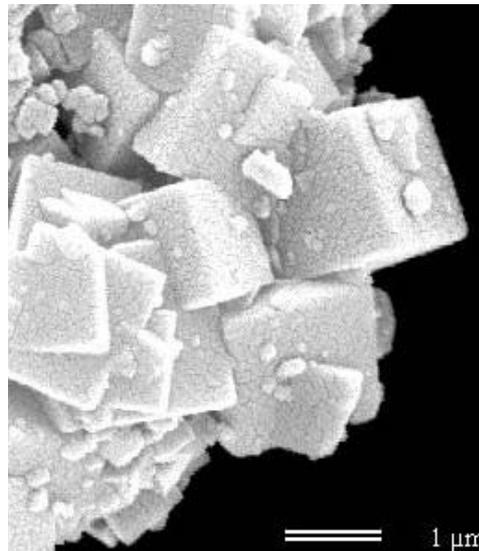


Figura 6.1.12 - Cristais da nossa zeólita 4A, X 15.000.

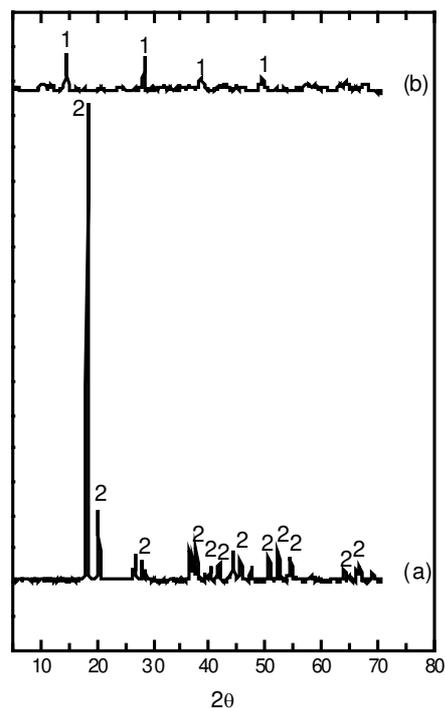


Figura 6.1.14 - Difratoograma de raios X da alumina comercial: **ALU04** seca (a) e calcinada (b), onde 1= bohemita e 2= gibbsita.

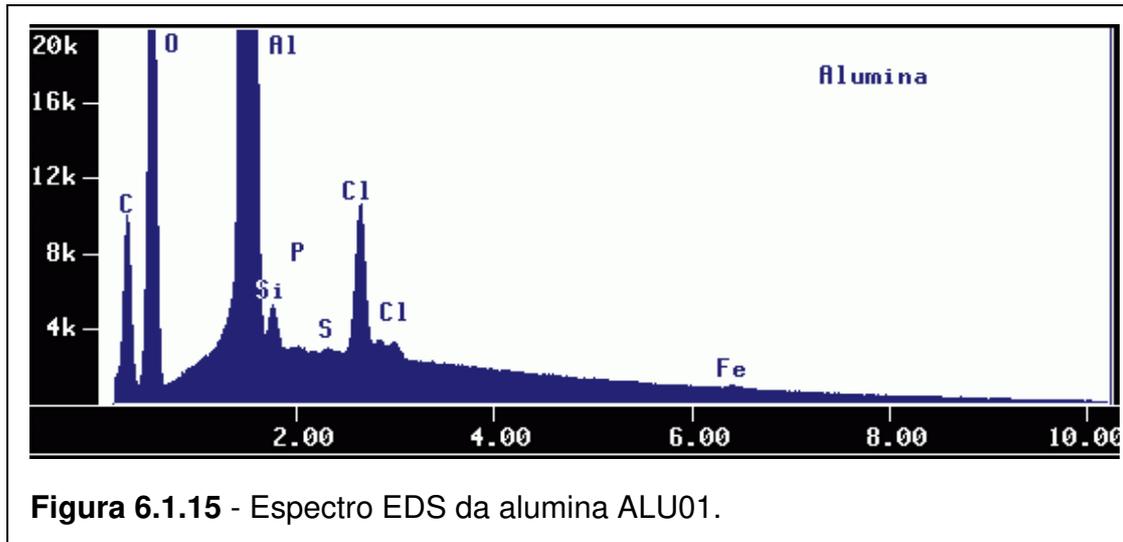


Figura 6.1.15 - Espectro EDS da alumina ALU01.

Zn. Deste modo, a incorporação destes metais nestas fases sólidas, por ocasião dos testes de adsorção, refletirão, bem, suas capacidades máximas de adsorção, se os seus sítios ativos forem, adequadamente, acessados. No entanto, a acessibilidade dos sítios ativos destas fases sólidas não pode ser inferida pelas áreas superficiais específicas determinadas. Como foi visto nos testes de adsorção, os elevados valores de superfície específica das aluminas **ALU01** a **ALU04**, em torno de $245 \text{ m}^2/\text{g}$, refletindo a existência de microporos uniformemente distribuídos e acessíveis a um fluido bem como a existência de aglomerados de partículas menores formando esta microporosidade, não lhes garante uma elevada capacidade de adsorção dos metais pesados Cd, Cu e Zn. Falta-lhes ter uma quantidade substancial dos sítios ativos acessíveis e eficazes na captura dos metais pesados bem como falta-lhes a capacidade de ocluir um volume substancial de solução contendo Cd, Cu e Zn, viabilizando um gradiente de concentração dos metais pesados em torno destes sítios. Esta duas condições existem em **BIOL** e em **ZEO4A**, conforme pude-se constatar nos espectros infravermelhos e nos testes de adsorção. A existência de nanopartículas acessíveis das fases sólidas, tão desejadas para incrementar a capacidade de adsorção, não pode ser identificada, inquestionavelmente, através de um arranjo topológico das fases sólidas, obtido pela análise MEV, com os detalhes do arranjo topológico mostrado na Figura 6.1.17. No entanto, esta análise MEV confirma que os aglomerados maiores de todas as fases sólidas são constituídos de aglomerados ainda menores, nos quais

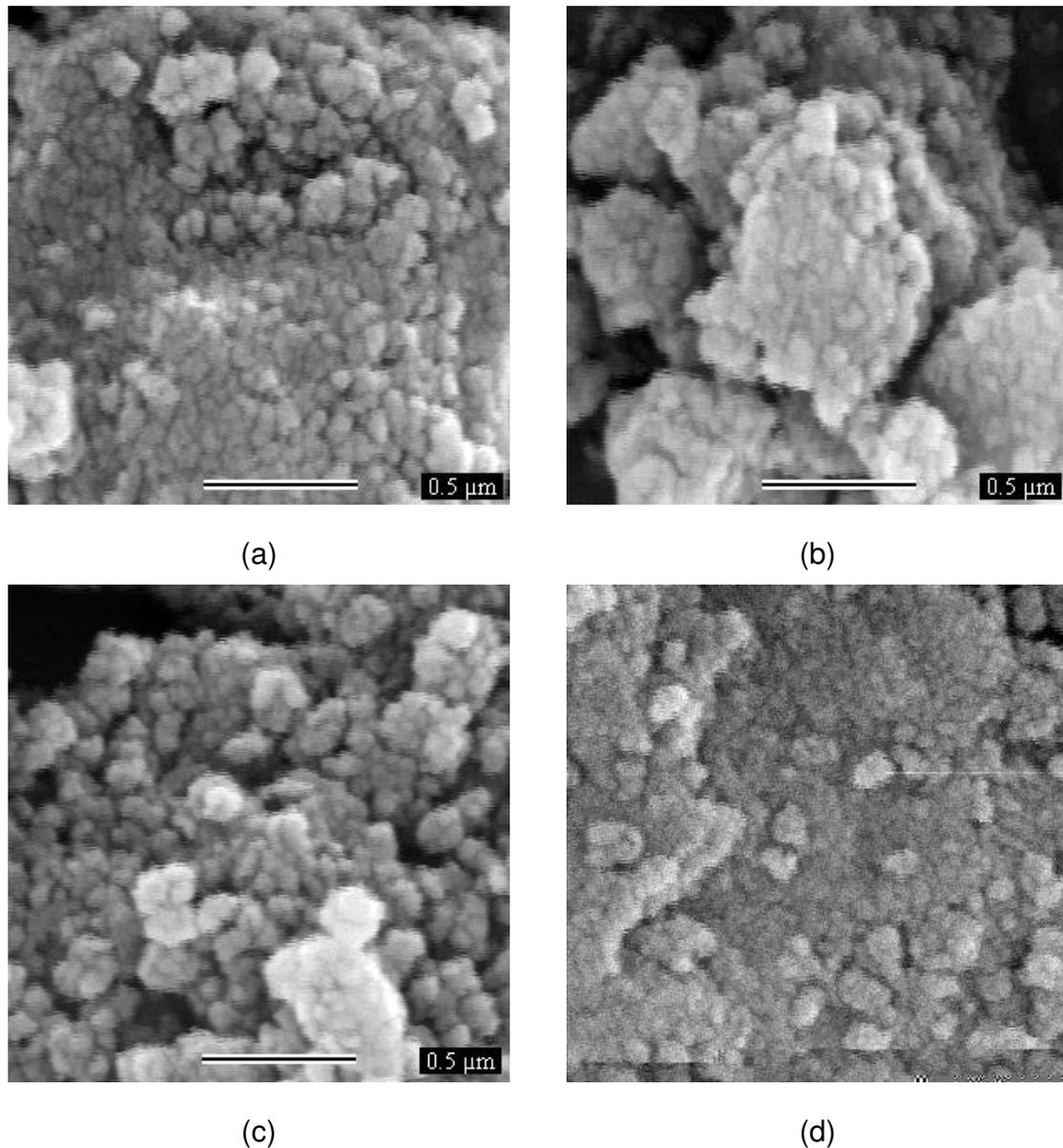


Figura 6.1.16 - Aspectos Morfológicos das aluminas de transição: (a) **ALU01**, X50000; (b) **ALU02**, X50000; (c) **ALU03**, X50000; (d) **ALU04**, X50000.

não se pode distinguir nenhuma porosidade e nem perceber ou medir se esta porosidade que se forma é acessível ou não. No entanto, de acordo com a teoria fractal³ [272], as menores partículas possíveis que formam um sólido, colam, fir-

³ Estamos acostumados a lidar com a geometria Euclidiana, uma parte da matemática que trata das medidas e propriedades dos pontos, linhas e volumes. No espaço Euclidiano os objetos têm uma dimensão inteira chamada de dimensão Euclidiana. Já na geometria fractal esta dimensão pode ser fracionária. Segundo uma das definições, os fractais são formas complexas no detalhe e na sua forma global, fornecendo um caminho para descrever sistemas e formas complexas que exibem, aparentemente, um comportamento caótico ou não descritos pela matemática tradicional [273].

memente, entre si, formando partículas aglomeradas maiores, numa geração múltipla de partículas (idealmente esféricas) com tamanhos diferentes, separadas por poros (abertos e/ou fechados⁴) de tamanhos distintos, como mostrado, simplificada, na Figura 6.1.17, com apenas três tamanhos distintos de esferas. Como veremos na avaliação da capacidade adsortiva das fases sólidas, a existência de canais e janelas na estrutura de rede da zeólita 4A, torna as menores partículas neste arranjo topológico acessíveis, com conseqüente aumento na capacidade adsortiva, porque tal arranjo passa a ter,

de fato, uma estrutura só com poros abertos.

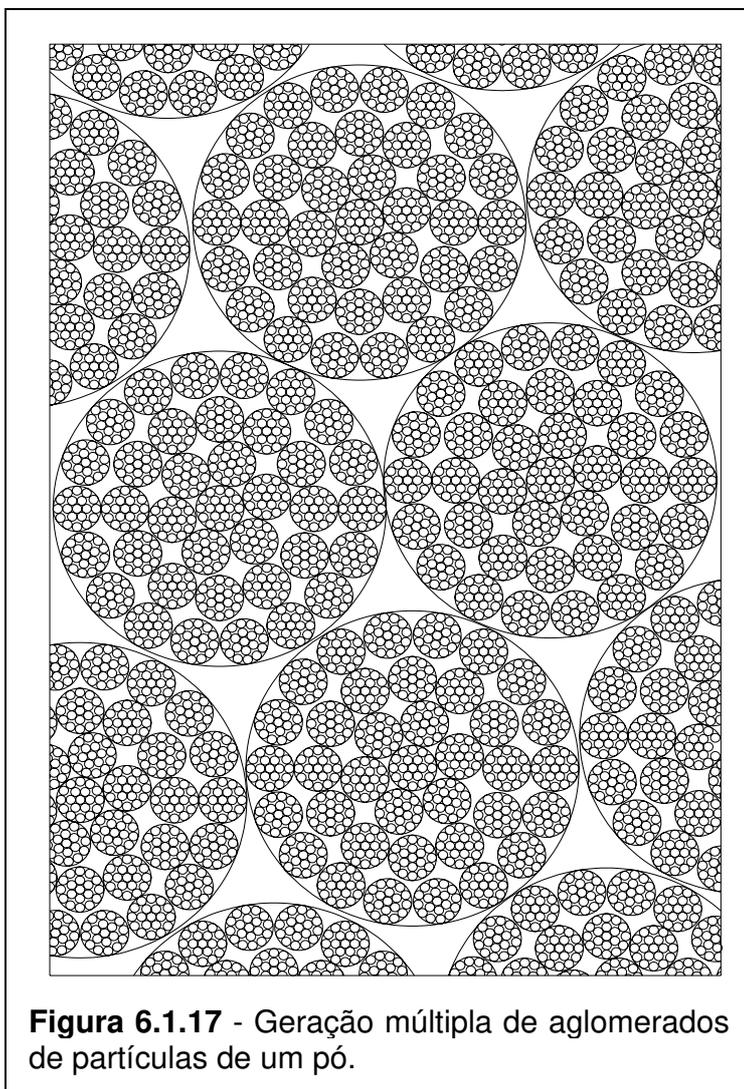


Figura 6.1.17 - Geração múltipla de aglomerados de partículas de um pó.

⁴ Poros abertos devem ser entendidos como aqueles poros que têm alguma comunicação com a superfície do aglomerado que os forma. Nos poros fechados, esta comunicação não existe [141, 144, 267].

6.2 Síntese e Caracterização das Esferas Adsorventes

CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS REAGENTES E DA SOLUÇÃO DE ALIMENTAÇÃO

Sol de alumínio: 1,41 g/ml; 82,89 gAl/l; 58,9 gAl/kg; e $2,5 \leq \text{pH} < 3,0$. Este sol apresentou uma coloração leitosa característica e se mostrou estável por mais de 90 dias.

Solução PVA: 1,02 g/ml; 79,6 gPVA/l; e 78,0 gPVA/kg. Esta solução é clara, transparente, de alta viscosidade, tendo se mostrado estável, à temperatura ambiente, por mais de 120 dias.

Solução de alimentação:

- Volume preparado: 200 ml;
- Composição inicial: 141 g de sol de alumínio; 100 g de fase sólida (**ALU01** ou **ALU02** ou **ALU03** ou **ALU04** ou **CAU400** ou **ZEO4A** ou **BIOL**); 94,8 g de solução PVA; e 12 g de etanol; e
- Composição percentual inicial: 12,8% de Al_2O_3 (na forma de gel de alumina); 81,2% de fase sólida (**ALU01** ou **ALU02** ou **ALU03** ou **ALU04** ou **CAU400** ou **ZEO4A** ou **BIOL**); e 6,0% de PVA (referente ao PVA sólido).

ESFERAS ADSORVENTES DE CAULIM

A Figura 6.2.1 mostra esferas típicas de caulim, gotejadas com bocal de 2,65 mm. Estas esferas foram sintetizadas com uma solução de alimentação ($2,5 \leq \text{pH} < 3,0$) contendo: 141,94 g de sol de alumínio; 88,73 g de **CAU400**; 106,45 g de solução PVA; e 8,3 g de etanol. As esferas resultantes continham: 14,0% de Al_2O_3 (na forma de um gel de alumina); 78,6% de **CAU400**; e 7,4% de PVA. Estas esferas foram obtidas sem (**ESFCAU400**, cor branca) e com (**ESFCAU400E**, cor cinza claro) envelhecimento, aparentemente sem trincas e com as

características mostradas na Tabela 6.2.1, onde ϕ , φ , ρ e **RMC** representam, respectivamente, o diâmetro, a esfericidade, a densidade e a resistência mecânica à compressão. Um aumento discreto no diâmetro de **ESFCAU400E** sugere a ocorrência de uma dilatação (inchaço), uniforme e permanente, nestas esferas. O envelhecimento causa uma leve diminuição da resistência mecânica das esferas. Contudo, os valores de **RMC** (3 a 3,5 kg/esfera) obtidos continuam



Figura 6.2.1 - Esferas de caulim envelhecidas (**ESFCAU400E**).

sendo adequados para o uso destas esferas em colunas de adsorção.

Tabela 6.2.1 - Características físicas das esferas de caulim.

Esferas	ϕ (mm)	φ	ρ (g/cm ³)	RMC (N/esferas)
ESFCAU400	3,159 ± 0,073	0,976 ± 0,019	2,332 ± 0,002	34,46 ± 2,55
ESFCAU400E	3,221 ± 0,063	0,982 ± 0,015	2,343 ± 0,000	32,66 ± 2,75

A Figura 6.2.2 compara os difratogramas da fase sólida **CAU400** e das esferas **ESFCAU400** e **ESFCAU400E**. Notou-se que a cobertura das partículas de **CAU400**, com o gel de alumina e com o PVA, durante a formação das esferas, induz apenas uma diminuição da intensidade dos seus picos difratados, como um resultado do aparecimento de picos difratados da fase gibbsita, presente no gel de alumina. Esta amorfização da superfície das partículas de **CAU400** não é alterada com o tratamento de envelhecimento.

Esse tratamento de envelhecimento, no entanto, altera, significativamente, a superfície específica das esferas, tendo sido obtidos os valores de superfície específica e de porosidade mostrados na Tabela 6.2.2, onde S_g (m²/g) é a área superficial específica medida pelo método BET, V_{TP} (cm³/g) é o volume total de poros, d_{MAXP} (Å) é o diâmetro máximo do poro e d_{MEDP} (Å) é o diâmetro médio do poro. Este aumento substancial do valor de superfície específica nas esferas **ES-**

ESFCAU400 e **ESFCAU400E** é atribuído à película de alumina gel que se forma na superfície das partículas de **CAU400**. Já o aumento da superfície específica em **ESFCAU400E** sugere que o envelhecimento das esferas (realizado a 90 °C, em meio amoniacal, condições propícias para a solubilização do PVA) promove uma cristalização da película gel e a eliminação (não quantificada) de PVA, o que desobstrui os poros da fase presente no gel de alumina (predominantemente gibbsita), permitindo a adsorção do nitrogênio e a contabilidade da área superficial específica dos poros desobstruídos. Os tamanhos de poros determinados foram grandes o suficiente para admitir a sorção da solução de metal pesado até o interior da esfera, permitindo seu contato com um número maior de nanopartículas de **CAU400**.

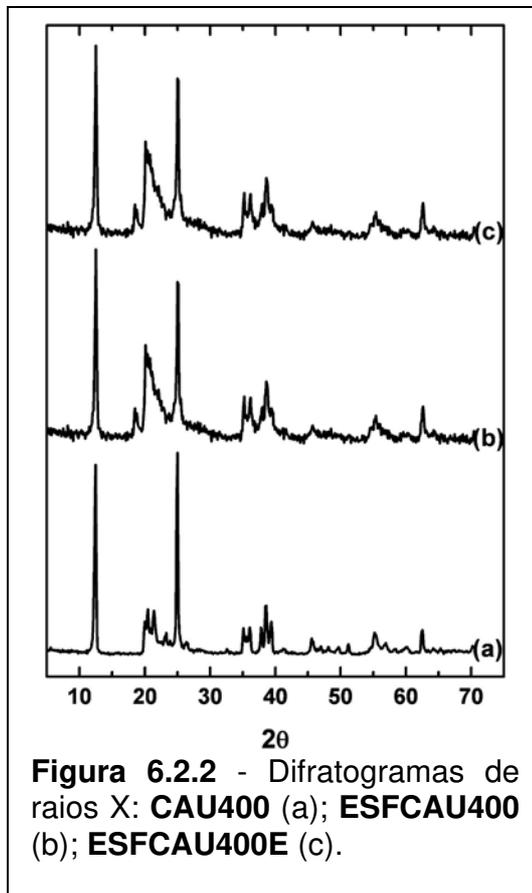


Figura 6.2.2 - Difractogramas de raios X: **CAU400** (a); **ESFCAU400** (b); **ESFCAU400E** (c).

Tabela 6.2.2 - Valores de superfície específica e de porosidade das esferas de caulim.

Esferas	Superfície específica e Porosidade			
	S_g (m ² /g)	V_{TP} (cm ³ /g)	D_{MAXP} (Å)	d_{MEDP} (Å)
ESFCAU400	44	0,13	780	121
ESFCAU400E	68	0,21	766	124

A Figura 6.2.3 mostra aspectos topológicos da superfície da esfera **ESFCAU400E**. A observação da superfície desta esfera (Figura 6.2.3(b)) revelou que as nanopartículas de **CAU400** (diâmetro médio da ordem de 2.550 Å) estavam firmemente coladas entre si, deixando, em seus contornos e nos contornos de seus aglomerados, poros e canais (largura entre 420 Å e 1.700 Å), os quais são importantes para a sorção da solução de metal pesado até o interior da esfera.

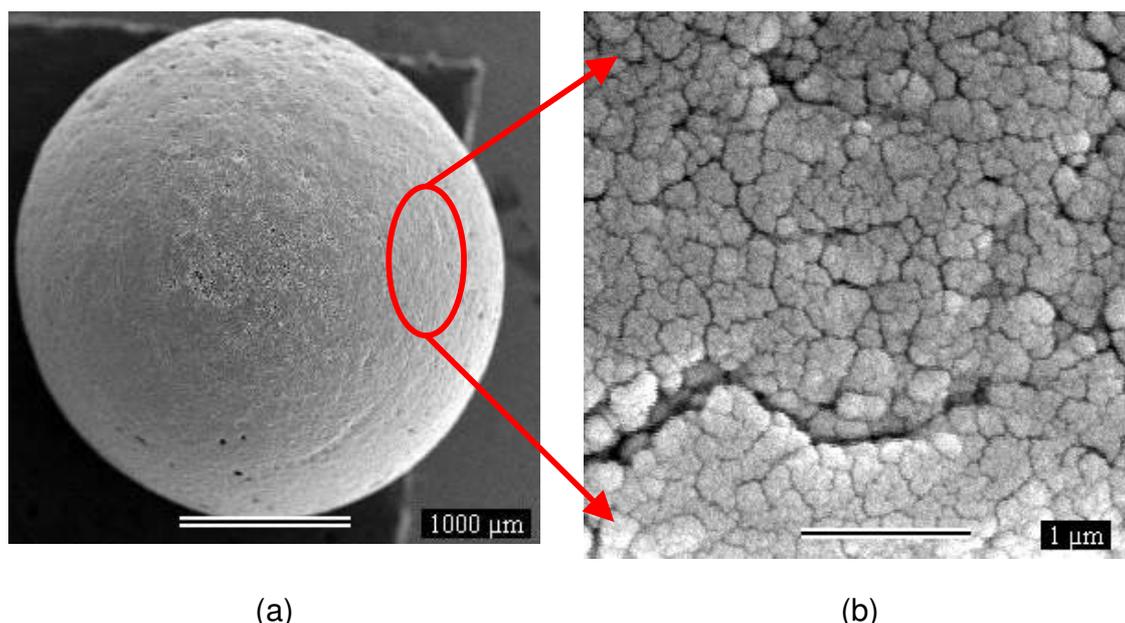


Figura 6.2.3 - Aspectos topológicos da esfera **ESFCAU400E**: (a) vista geral e (b) detalhes da colagem das partículas de **CAU400** na superfície da esfera.

ESFERAS ADSORVENTES DE ALUMINA

As esferas **ESFALU01** foram sintetizadas com uma solução de alimentação ($2,5 \leq \text{pH} < 3,0$, com pH ajustado com gotas de solução concentrada de HNO_3) contendo: 136,76 g de sol de alumínio; 97,70 g de **ALU01**; 97,65 g de solução PVA; e 15,62 g de etanol. As esferas **ESFALU01** contêm: 12,6% de Al_2O_3 (na forma de um gel de alumina); 81,1% de **ALU01**; e 6,3% de PVA.

As esferas **ESFALU02** foram sintetizadas com uma solução de alimentação ($2,0 \leq \text{pH} < 2,5$, com pH ajustado com gotas de solução concentrada de HNO_3) contendo: 139,50 g de sol de alumínio; 98,78 g de **ALU02**; 93,65 g de solução PVA; e 15,79 g de etanol. As esferas **ESFALU02** contêm: 12,8% de Al_2O_3 (na forma de um gel de alumina); 81,2% de **ALU02**; e 6,0% de PVA.

As esferas **ESFALU03** foram sintetizadas com uma solução de alimentação ($2,0 \leq \text{pH} < 2,5$, com pH ajustado com gotas de solução concentrada de HNO_3) contendo: 139,50 g de sol de alumínio; 98,78 g de **ALU03**; 93,65 g de solução PVA; e 15,79 g de etanol. As esferas **ESFALU03** contêm: 12,8% de Al_2O_3 (na forma de um gel de alumina); 81,2% de **ALU03**; e 6,0% de PVA.

As esferas **ESFALU04** foram sintetizadas com uma solução de alimentação ($2,0 \leq \text{pH} < 2,5$, com pH ajustado com gotas de solução concentrada de HNO_3) contendo: 150,46 g de sol de alumínio; 83,58 g de **ALU04**; 100,29 g de solução PVA; e 13,36 g de etanol. As esferas **ESFALU04** contêm: 15,5% de Al_2O_3 (na forma de um gel de alumina); 77,3% de **ALU04**; e 7,2% de PVA.

A Figura 6.2.4 mostra esferas típicas de **ALU02**, gotejadas com bocal de 2,65 mm. Estas esferas foram obtidas sem (**ESFALU02**, cor branca) e com (**ESFALU02E**, cor branca) envelhecimento, aparentemente sem trincas e com as características mostradas na Tabela 6.2.3. Todas as esferas envelhecidas mostraram aumento discreto no diâmetro, mais uma vez sugerindo a ocorrência de uma dilatação (inchamento), uniforme e permanente, nas es-

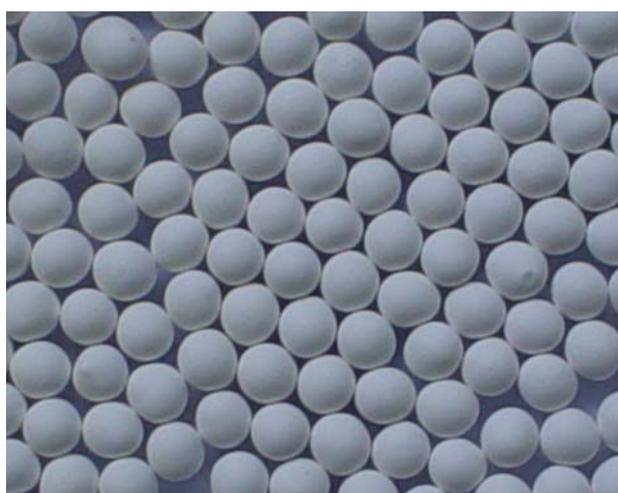


Figura 6.2.4 - Esferas de alumina envelhecidas (**ESFALU02E**).

feras. O envelhecimento causa uma diminuição da resistência mecânica das esferas. Contudo, os valores de **RMC** (2,0 a 6,3 kg/esfera) obtidos são, ainda, adequados para o uso destas esferas em colunas de adsorção.

Tabela 6.2.3 - Características físicas das esferas de alumina.

Esferas	ϕ (mm)	φ	D (g/cm^3)	RMC (N/esferas)
ESFALU01	$3,117 \pm 0,099$	$0,977 \pm 0,020$	$2,283 \pm 0,001$	$62,69 \pm 3,34$
ESFALU01E	$3,149 \pm 0,089$	$0,977 \pm 0,024$	$2,275 \pm 0,001$	$23,45 \pm 3,14$
ESFALU02	$3,378 \pm 0,084$	$0,970 \pm 0,016$	$2,284 \pm 0,001$	$23,74 \pm 2,10$
ESFALU02E	$3,602 \pm 0,070$	$0,978 \pm 0,014$	$2,249 \pm 0,000$	$22,13 \pm 1,47$
ESFALU03	$3,031 \pm 0,096$	$0,979 \pm 0,019$	$2,373 \pm 0,001$	$23,74 \pm 2,55$
ESFALU03E	$3,126 \pm 0,085$	$0,968 \pm 0,023$	$2,286 \pm 0,001$	$22,46 \pm 2,94$
ESFALU04	$3,182 \pm 0,074$	$0,979 \pm 0,013$	$2,412 \pm 0,001$	$31,10 \pm 1,47$
ESFALU04E	$3,301 \pm 0,078$	$0,970 \pm 0,023$	$2,396 \pm 0,001$	$29,72 \pm 1,47$

A Figura 6.2.5 compara os difratogramas da fase sólida **ALU02** e das esferas **ESFALU02** e **ESFALU02E**. Notou-se que a cobertura das partículas de

ALU02, com o gel de alumina e com o PVA, durante a formação das esferas, induz o aparecimento de alguns picos com raias nítidas da fase gibbsita, presente no gel de alumina. Este efeito é reforçado na esfera envelhecida, já que o envelhecimento promove uma maior cristalização desta fase gibbsita.

Esse tratamento de envelhecimento altera, também, significativamente, a superfície específica das esferas, tendo sido obtidos os valores de superfície específica e de porosidade mostrados na Tabela 6.2.4. Como se pode ver nesta tabela, inicialmente as esferas sem envelhecimento apresentam uma superfície específica um pouco menor que aquela das suas respectivas fases sólidas (**ALU01** a **ALU04**). Com o envelhecimento, ocorreu um

aumento substancial do valor de superfície específica nas esferas, o qual é atribuído à cristalização da película de alumina gel que se forma na superfície das partículas de fases sólidas e à desobstrução dos poros. Por exemplo, o aumento da superfície específica em **ESFALU02E** sugere que o envelhecimento das esferas (realizado a 90 °C, em meio amoniacal, condições propícias para a solubilização do PVA) promove uma eliminação (não quantificada) de PVA, o que desobstrui os poros da fase presente no gel de alumina (predominantemente gibbsita), permitindo a adsorção do nitrogênio e a contabilidade da área superficial específica dos poros desobstruídos. Os tamanhos de poros determinados são grandes o suficiente para admitir a sorção da solução de metal pesado até o interior da esfera, permitindo seu contato com um número maior de nanopartículas de **ALU01** ou **ALU02** ou **ALU03** ou **ALU04**.

A Figura 6.2.6 mostra aspectos topológicos da superfície da esfera **ESFALU02E**. A observação da superfície desta esfera (Figura 6.2.6(b)) revelou que as partículas de **ALU02** (diâmetro médio da ordem de 2.600 Å) estavam firmemente

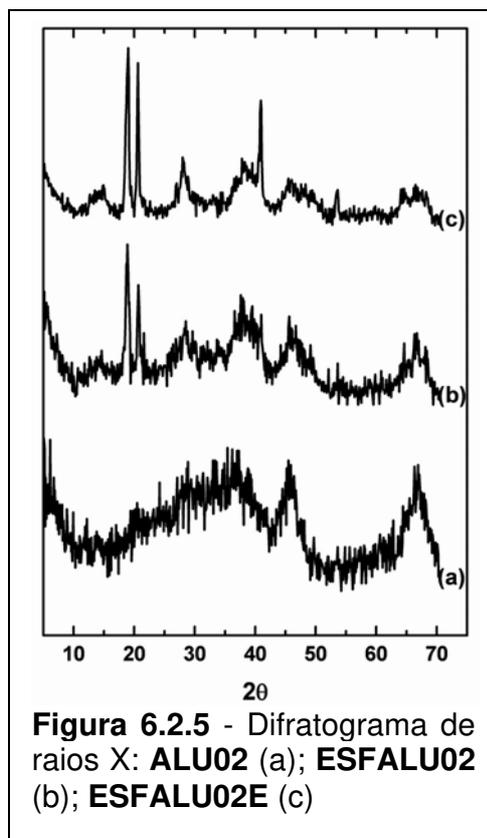


Figura 6.2.5 - Difratograma de raios X: **ALU02** (a); **ESFALU02** (b); **ESFALU02E** (c)

coladas entre si, deixando, em seus contornos e nos contornos de seus aglomerados, poros e canais (largura entre 210 Å e 2.130 Å), os quais são importantes para a sorção da solução de metal pesado até o interior da esfera.

Tabela 6.2.4 - Valores de Superfície específica e de porosidade das esferas de alumina.

Esferas	Superfície específica e Porosidade			
	S_g (m ² /g)	V_{TP} (cm ³ /g)	d_{MAXP} (Å)	d_{MEDP} (Å)
ESFALU01	257	0,24	842	38
ESFALU01E	289	0,28	834	39
ESFALU02	211	0,17	948	33
ESFALU02E	255	0,25	903	40
ESFALU03	211	0,31	765	59
ESFALU03E	260	0,32	805	48
ESFALU04	243	0,25	809	42
ESFALU04E	294	0,34	763	47

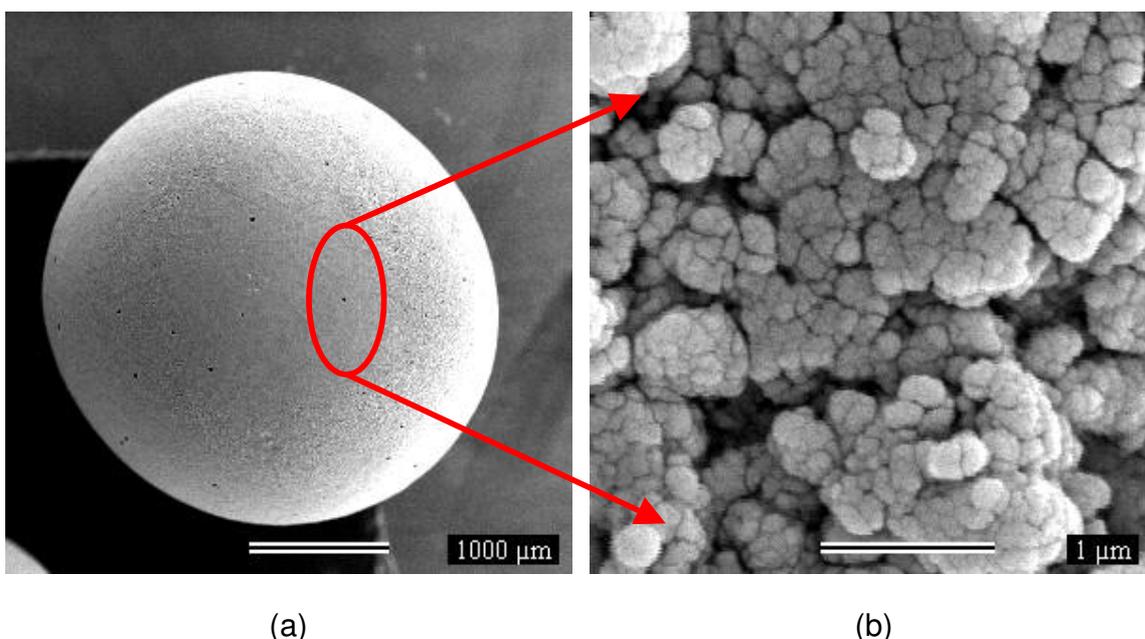


Figura 6.2.6 - Aspectos topológicos da esfera **ESFALU02E**: (a) vista geral e (b) detalhes da colagem das partículas de **ALU02** na superfície da esfera.

ESFERAS ADSORVENTES DE ZEÓLITA 4A

A Figura 6.2.7 mostra esferas típicas de zeólita 4A, gotejadas com bocal de 2,65 mm. Estas esferas foram sintetizadas com uma solução de alimentação ($1,5 \leq \text{pH} < 2,0$, com pH ajustado com gotas de solução concentrada de HNO_3)

contendo: 112,17 g de sol de alumínio; 89,74 g de **ZEO4A**; 93,48 g de solução PVA; e 65,43 g de etanol. As esferas **ESFZEO4A** contêm: 11,4% de Al_2O_3 (na forma de um gel de alumina); 81,9% de **ZEO4A**; e 7,29% de PVA. Elas foram obtidas sem (**ESFZEO4A**, cor ferruginosa) e com (**ESFZEO4AE**, cor ferruginosa) envelhecimento, aparentemente sem trincas e com as características mostradas na Tabela 6.2.5. Novamente têm-se um aumento discreto no diâmetro das esferas envelhecidas, sugerindo a ocorrência de uma dilatação (inchamento), uniforme e permanente, nestas esferas.



Figura 6.2.7 - Esferas de zeólita 4A envelhecidas (**ESFZEO4AE**).

O envelhecimento causa uma leve diminuição da resistência mecânica das esferas. Contudo, os valores de **RMC** (2,4 a 3,2 kg/esfera) obtidos continuam sendo adequados para o uso destas esferas em colunas de adsorção.

Tabela 6.2.5 - Características físicas das esferas de zeólita 4A.

Esferas	ϕ (mm)	φ	D (g/cm ³)	RMC (N/esferas)
ESFZEO4A	2,458 ± 0,060	0,983 ± 0,013	1,953 ± 0,000	31,59 ± 2,26
ESFZEO4AE	2,609 ± 0,046	0,987 ± 0,009	1,995 ± 0,001	24,82 ± 3,04

A Figura 6.2.8 compara os difratogramas da fase sólida **ZEO4A** e das esferas **ESFZEO4A** e **ESFZEO4AE**. Notou-se que a cobertura das partículas de **ZEO4A**, com o gel de alumina e com o PVA, durante a formação das esferas, induz uma recristalização da zeólita 4A, o que promove um aumento da intensidade da maioria dos seus picos difratados nas esferas **ESFZEO4A** e **ESFZEO4AE**. O difratograma das esferas envelhecidas, no entanto, mostrou um halo de amorfismo (veja região contínua na base dos picos difratados) maior.

Esse tratamento de envelhecimento altera, também, significativamente, a superfície específica das esferas, tendo sido obtidos os valores de superfície específica e de porosidade mostrados na Tabela 6.2.6. Este aumento substancial do valor de superfície específica nas esferas **ESFZEO4A** e **ESFZEO4AE** é atribuído à película de alumina gel que se forma na superfície das partículas de **ZEO4A**. Já o aumento da superfície específica em **ESFZEO4AE** sugere que o envelhecimento das esferas (realizado a 90 °C, em meio amoniacal, condições propícias para a solubilização do PVA) promove uma cristalização da alumina gel e uma eliminação (não quantificada) de PVA, o que desobstrui os poros da fase presente no gel de alumina (predominantemente gibbsita), permitindo a ad-

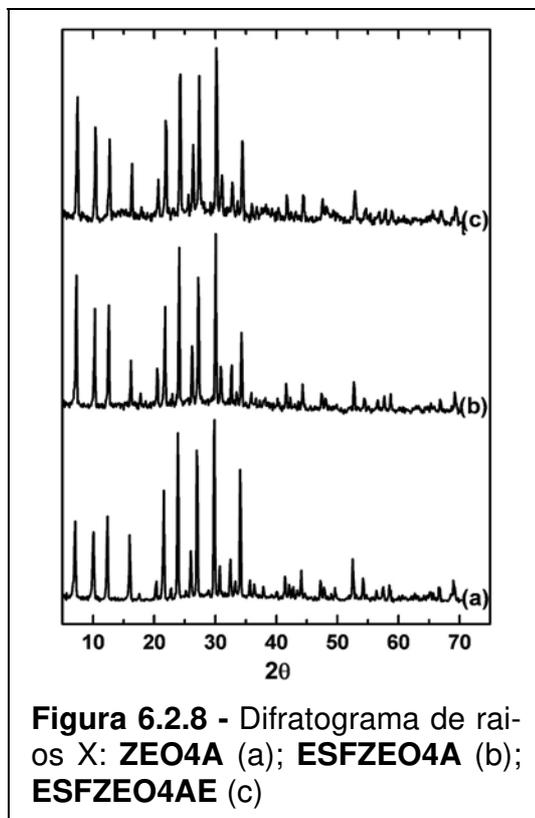


Figura 6.2.8 - Difratoograma de raios X: **ZEO4A** (a); **ESFZEO4A** (b); **ESFZEO4AE** (c)

sorção do nitrogênio e a contabilidade da área superficial específica dos poros desobstruídos. Os tamanhos de poros determinados são grandes o suficiente para admitir a sorção da solução de metal pesado até o interior da esfera, permitindo seu contato com um número maior de nanopartículas de **ZEO4A**.

Tabela 6.2.6 - Valores de Superfície específica e de porosidade das esferas de zeólita 4A.

Esferas	Superfície específica e Porosidade			
	S_g (m ² /g)	V_{TP} (cm ³ /g)	d_{MAXP} (Å)	d_{MEDP} (Å)
ESFZEO4A	43	0,10	835	76
ESFZEO4AE	87	0,26	803	119

A Figura 6.2.9 mostra aspectos topológicos da superfície da esfera **ESFZEO4AE**. A observação da superfície desta esfera (Figura 6.2.9(b)) revelou que as partículas de **ZEO4A** (diâmetro médio da ordem de 2.500 Å) estavam firmemente coladas entre si, deixando, em seus contornos e nos contornos de seus aglomera-

dos, poros e canais (largura entre 210 Å e 2.920 Å), os quais são importantes para a sorção da solução de metal pesado até o interior da esfera.

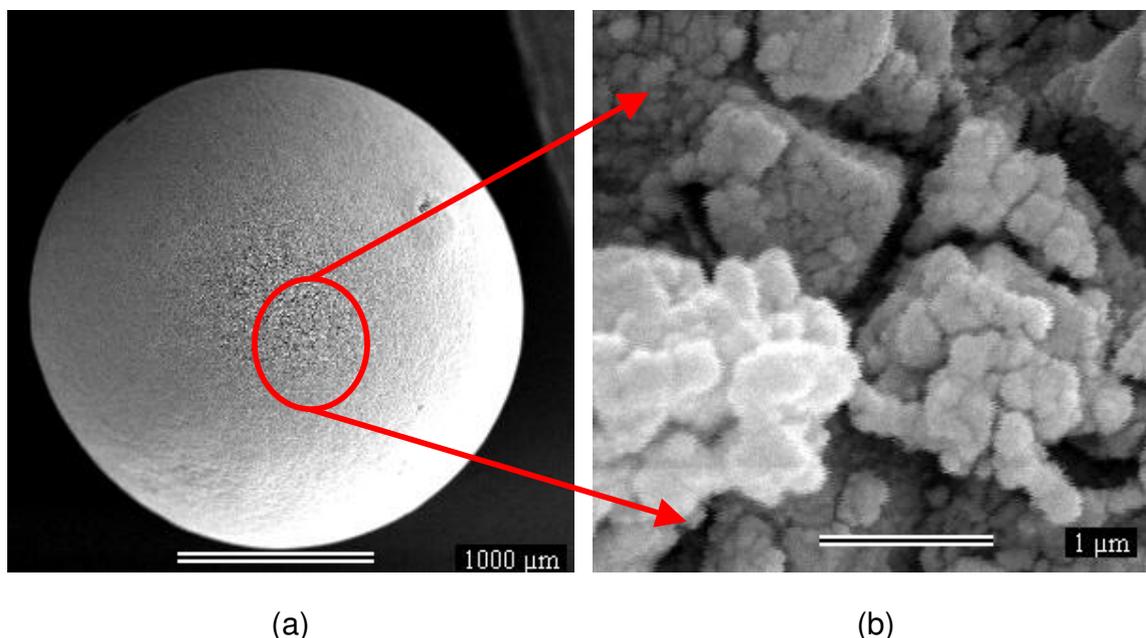


Figura 6.2.9 - Aspectos topológicos da esfera **ESFZEO4AE**: (a) vista geral e (b) detalhes da colagem das partículas de **ZEO4A** na superfície da esfera.

ESFERAS ADSORVENTES DE ZEÓLITA 4A + BIOMASSA *SARGASSUM SP.*

Produziram-se esferas de zeólita 4A com teores crescentes da biomassa *Sargassum sp.* (**ESFZEO4A0%**, **ESFZEO4A25%**, **ESFZEO4A50%**, **ESFZEO4A75%** e **ESFZEO4A100%**). A introdução da biomassa demandou realizar o gotejamento com bocal de 1,0 mm ao invés de 2,65 mm, o que viabilizou a obtenção de esferas mais uniformes em termos de tamanho e esfericidade. Estas esferas foram sintetizadas com uma solução de alimentação ($1,5 \leq \text{pH} < 2,0$, com pH ajustado com gotas de solução concentrada de HNO_3) contendo os teores descritos na Tabela 6.2.7.

Figura 6.2.10 a Figura 6.2.14 mostram esferas aparentemente sem trincas e com as características relacionadas na Tabela 6.2.8. Com a introdução da biomassa, podemos observar que: - o diâmetro caiu substancialmente, passa de 2 mm para 1,5 mm; - a densidade cai de $1,95 \text{ g/cm}^3$ para $1,68 \text{ g/cm}^3$; - a esfericida-

de das esferas passa de 0,99 para 0,87; e - os valores de **RMC**, entre 1,3 e 3,5 Kg/esfera, continuam sendo adequados para o uso destas esferas em colunas de adsorção. Adicionalmente, deve-se salientar a característica de cola da biomassa, com reflexo na resistência mecânica das esferas. Quando se normaliza os valores de **RMC**, dividindo os valores encontrados pelas áreas das esferas, obtêm-se valores de **RMC**, em N/mm², crescentes com o teor de biomassa. Tal crescimento só é possível se admitir que as partículas de biomassa colam entre si firmemente. Como mostraram as esferas **ESFZEO4AE50%**, a saída do PVA e/ou do alginato de sódio destas esferas, tem reflexo no valor de **RMC**, diminuindo-o. É conveniente, ainda, ressaltar que o valor de **RMC** das esferas **ESFZEO4A0%** caiu substancialmente em comparação com valores de **RMC** obtidos nas esferas **ESFZEO4A**, descritas anteriormente, passando de 6,7 N/mm² para 5,2 N/mm² e 4,7 N/mm² para 4,4 N/mm², respectivamente, em **ESFZEO4A/ESFZEO4A0%** e **ESFZEO4AE/ESFZEO4AE0%**. Não foram realizadas novas determinações de **RMC** e nem nova síntese destas esferas, para permitir uma explicação razoável do fato, já que possuem, basicamente, a mesma estrutura de poros.

Tabela 6.2.7 - Composição das esferas ZEO4A-BIOMASSA.

Esferas	Solução de alimentação (g)					Teores de sólidos (%)			
	Sol Al	ZEO4A	BIOL	ETANOL	Sol. PVA	Al ₂ O ₃	ZEO4A	BIOL	PVA
ESFZEO4A0%	112,17	89,74	0	65,43	93,48	11,4	81,9	0	6,7
ESFZEO4A25%	121,18	67,31	22,43	51,97	89,10	12,2	61,1	20,4	6,3
ESFZEO4A50%	127,92	44,87	44,87	50,44	85,48	12,8	40,6	40,6	6,0
ESFZEO4A75%	140,62	22,44	67,31	60,59	74,77	14,0	20,2	60,5	5,3
ESFZEO4A100%	150,50	0	89,74	72,31	63,75	15,0	0	80,5	4,5

As esferas **ESFZEO4AE0%** não mostram ter sofrido inchamento. Já nas esferas **ESFZEO4AE50%** este inchamento pode ser visto no discreto aumento de diâmetro das esferas, passando de 1,898 mm para 1,922 mm.

O envelhecimento das esferas (realizado a 90°C, em meio amoniacal, condições propícias para a solubilização do PVA e do alginato de sódio, presente nas esferas com biomassa) promove uma cristalização da alumina gel e uma eliminação (não quantificada) de PVA e de alginato de sódio, o que desobstrui os po-

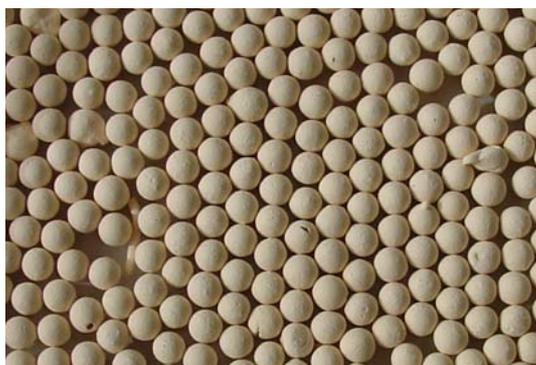


Figura 6.2.10 - Esferas **ESFZE-O4AE0%**.



Figura 6.2.11 - Esferas **ESFZE-O4A25%**.



Figura 6.2.12 - Esferas **ESFZE-O4A50%**.



Figura 6.2.13 - Esferas **ESFZE-O4A75%**.



Figura 6.2.14 - Esferas **ESF-ZEO4A100%**.

ros da fase presente no gel de alumina (predominantemente gibbsita), permitindo a adsorção do nitrogênio e a contabilidade da área superficial específica dos poros desobstruídos. Os valores de superfície específica foram baixos, variando entre $48 \text{ m}^2/\text{g}$ e $120 \text{ m}^2/\text{g}$, conforme mostra a Tabela 6.2.9. Os tamanhos de poros determinados foram grandes o suficiente para admitir a sorção da solução de metal pesado até o interior da esfera, permitindo seu contato com um nú-

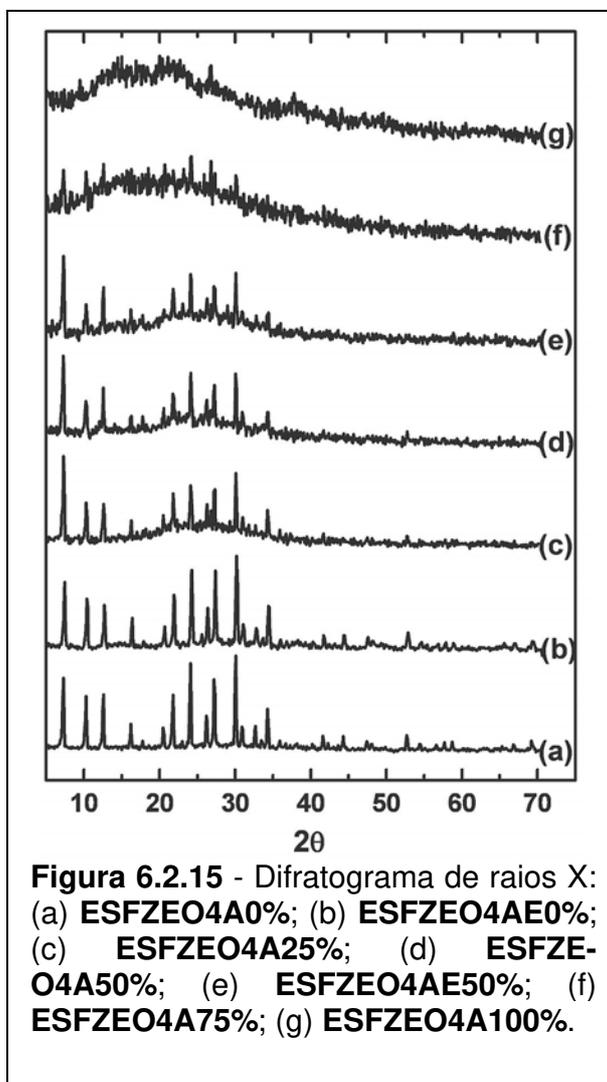
mero maior de nanopartículas de **ESFZEO4A0%** a **ESFZEO4A100%**.

Tabela 6.2.8 - Características físicas das esferas de ZEO4A-BIOL.

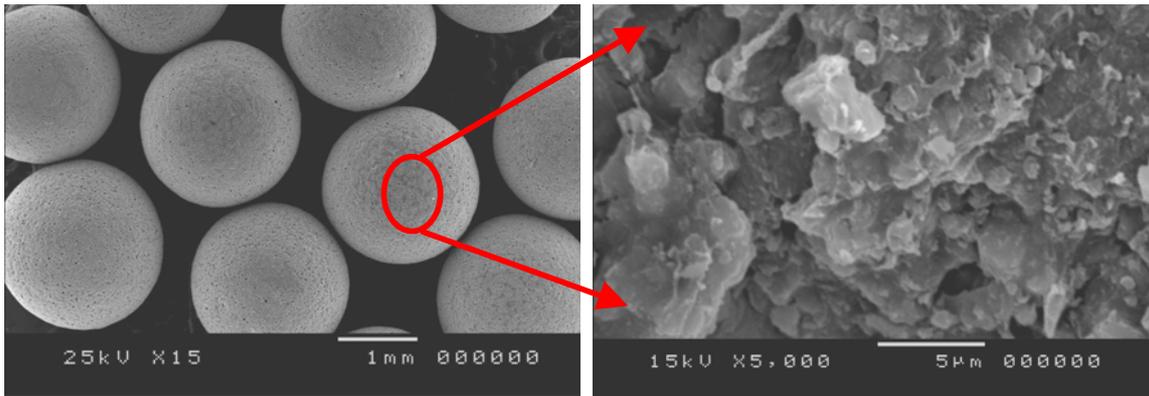
Esferas	ϕ (mm)	φ	D (g/cm ³)	RMC	
				N/Esfera	N/mm ²
ESFZEO4A0%	2,058 ± 0,044	0,991 ± 0,007	1,953 ± 0,001	16,87 ± 1,76	5,15
ESFZEO4AE0%	2,019 ± 0,058	0,991 ± 0,006	1,995 ± 0,001	13,54 ± 1,20	4,37
ESFZEO4A25%	2,069 ± 0,033	0,985 ± 0,015	1,886 ± 0,002	30,12 ± 2,16	8,92
ESFZEO4A50%	1,898 ± 0,049	0,987 ± 0,008	1,800 ± 0,001	34,63 ± 2,55	12,48
ESFZEO4AE50%	1,922 ± 0,044	0,988 ± 0,008	1,857 ± 0,001	28,45 ± 1,76	9,68
ESFZEO4A75%	1,685 ± 0,028	0,980 ± 0,010	1,753 ± 0,001	25,02 ± 2,84	11,15
ESFZEO4A100%	1,487 ± 0,038	0,879 ± 0,060	1,684 ± 0,001	23,25 ± 1,27	13,20

A Figura 6.2.15 compara os difratogramas das esferas **ESFZEO4A0%**, **ESFZEO4AE0%**, **ESFZEO4A25%**, **ESFZEO4A50%**, **ESFZEO4AE50%**, **ESFZEO4A75%** e **ESFZEO4A100%**. De acordo com os difratogramas, a presença da biomassa pode ser percebida pelo aumento da área do halo de amorfismo (veja região contínua na base dos picos difratados) de **ZEO4A**. O gel de alumina e o PVA contribuem, também, para a formação do halo de amorfismo.

Figura 6.2.16 a Figura 6.2.20 mostram aspectos topológicos da superfície das esferas com teores crescentes de **BIOL**. Os aumentos praticados na análise MEV não permitem ver as nanopartículas

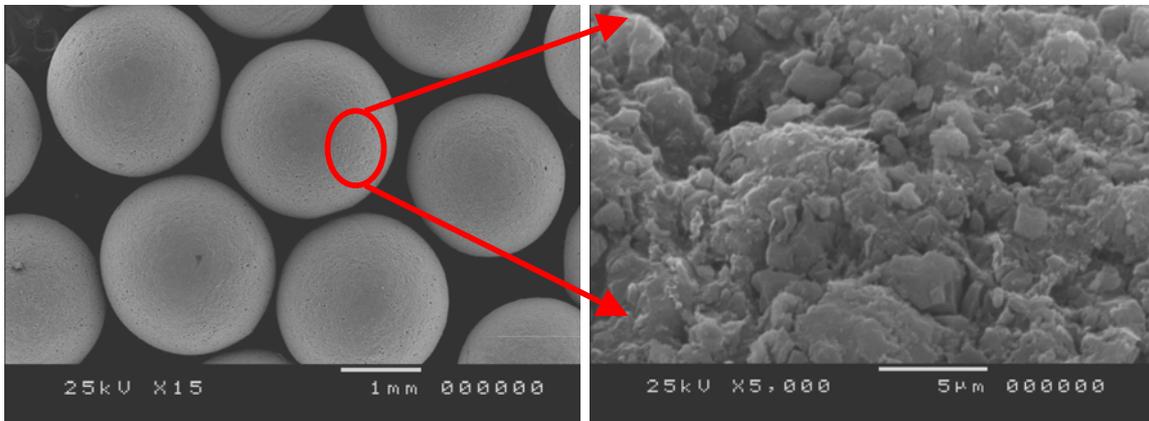


e seus aglomerados formando, nitidamente, os poros e canais. É possível, no en-



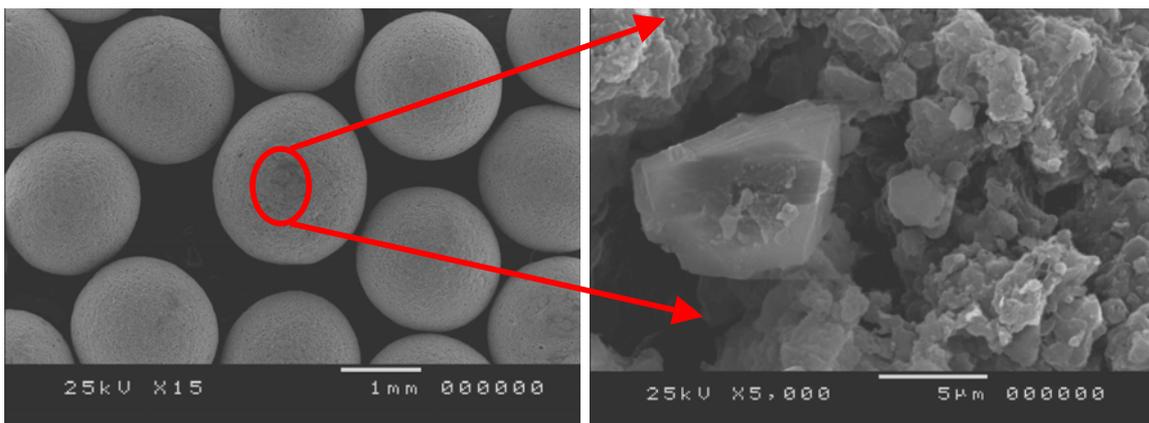
(a) (b)

Figura 6.2.16 - Aspectos topológicos da esfera **ESFZEO4AE0%**: (a) vista geral e (b) colagem das partículas de **ZEO4A** na superfície da esfera.



(a) (b)

Figura 6.2.17 - Aspectos topológicos da esfera **ESFZEO4AE25%**: (a) vista geral e (b) colagem das partículas de **ZEO4A** e de **BIOL** na superfície da esfera.



(a) (b)

Figura 6.2.18 - Aspectos topológicos da esfera **ESFZEO4AE50%**: (a) vista geral e (b) colagem das partículas de **ZEO4A** e de **BIOL** na superfície da esfera.

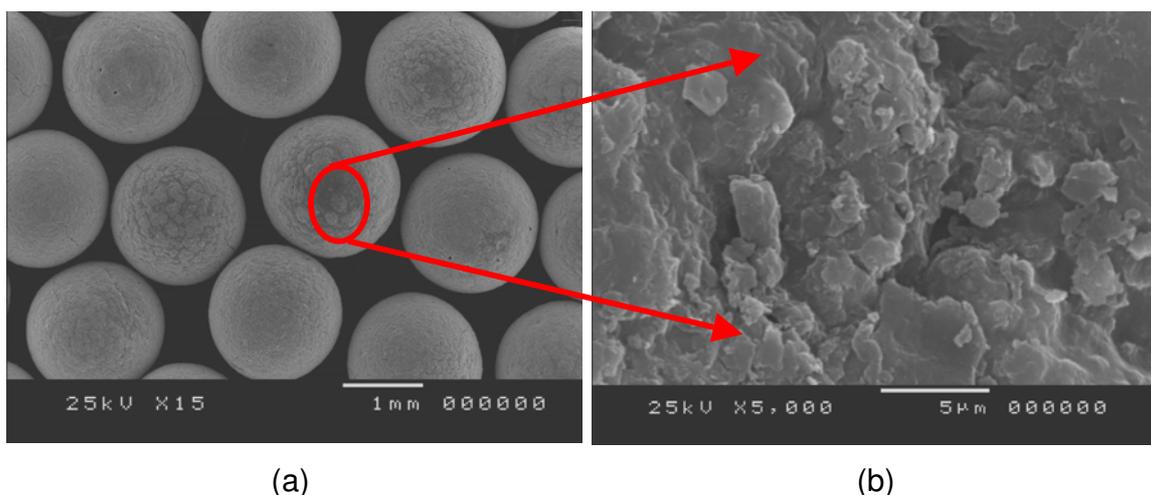


Figura 6.2.19 - Aspectos topológicos da esfera **ESFZEO4AE75%**: (a) vista geral e (b) colagem das partículas de **ZEO4A** e de **BIOL** na superfície da esfera.

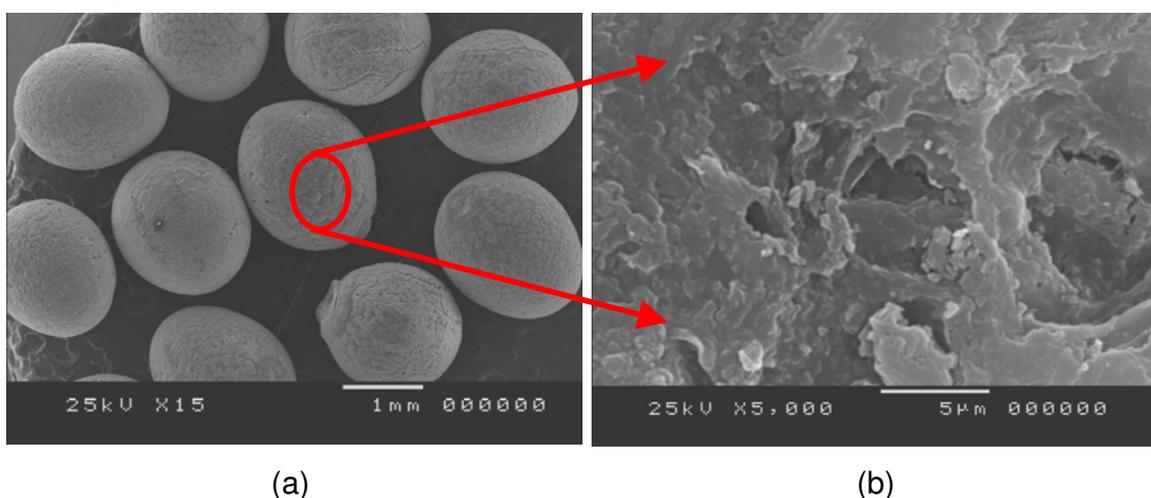


Figura 6.2.20 - Aspectos topológicos da esfera **ESFZEO4A100%**: (a) vista geral e (b) colagem das partículas de **BIOL** na superfície da esfera.

Tabela 6.2.9 - Valores de superfície específica e de porosidade das esferas de ZEO4A-BIOL.

Esferas	Superfície específica e Porosidade			
	S_g (m ² /g)	V_{TP} (cm ³ /g)	d_{MAXP} (Å)	d_{MEDP} (Å)
ESFZEO4A0%	75	0,28	830	148
ESFZEO4AE0%	76	0,28	813	145
ESFZEO4A25%	118	0,37	767	125
ESFZEO4A50%	105	0,29	796	152
ESFZEO4AE50%	106	0,40	792	110
ESFZEO4A75%	95	0,24	802	104
ESFZEO4A100%	48	0,01	1.198	80

tanto, perceber a presença de grandes aglomerados compactos formando poros e canais (estes com largura de até 50.000 Å), os quais são importantes para a sorção da solução de metal pesado até o interior da esfera.

A Tabela 6.2.10 mostra os valores do grau de hidratação (**GR(%)**) obtidos, responsáveis pelo inchamento das esferas adsorventes e das resinas trocadoras de íons comerciais (Amberlite IRC748 = **R_Q** e Amberlite IR120Na = **R_{NQ}**). De acordo com esta tabela, fica comprovado que o envelhecimento das esferas adsorventes é responsável por um substancial inchamento delas. Notamos, também, que as esferas adsorventes envelhecidas têm suas capacidades de hidratação quase duplicadas, sem fragmentação e sem perda comprometedora dos seus valores **RMC**. A consequência desta característica de hidratação é a possibilidade da esfera adsorvente ter o processo de adsorção facilitado, já que um maior número das nanopartículas destes adsorventes poderá entrar em contato com a solução de metal pesado e, com isto, viabilizar a adsorção nos sítios ativos, aumentando a captura deste metal pesado. Esta maior hidratação das esferas envelhecidas propicia, também, maior oclusão da solução de metal pesado e, com isto, contribui para a captura dele.

Tabela 6.2.10 - Grau de hidratação das esferas adsorventes.

Adsorventes	Grau de Hidratação (GH(%))
ESFZEO4A0%	14,16±0,33
ESFZEO4AE0%	25,88±0,81
ESFZEO4A25%	26,85±0,30
ESFZEO4A50%	34,68±0,14
ESFZEO4AE50%	74,09±0,18
ESFZEO4A75%	39,34±1,25
ESFZEO4A100%	18,08±0,94
R_Q	40,24±0,35
R_{NQ}	20,96±0,92

A Tabela 6.2.10 mostra, ainda, que a inclusão de **BIOL** propicia um máximo de hidratação em **ESFZEO4A75%** (39%), o qual é equivalente à hidratação encontrada na resina comercial **R_Q** (40%) ou superior, caso envelheçamos as esferas adsorventes, como é o caso de **ESFZEO4AE50%** (74%). A hidratação da esfera adsorvente sem biomassa, **ESFZEO4AE0%** (26%) é superior à da resina **R_{NQ}** (21%).

A Tabela 6.2.11 mostra a perda de massa das esferas adsorventes quando são submetidas a um meio ácido, neutro e básico. Não houve fragmentação das esferas adsorventes e das resinas em nenhum dos meios testados. A perda de massa que se observa nas esferas adsorventes e nas resinas comerciais pode ser atribuída à perda de íons trocáveis do tipo Na^+ e/ou à solubilização de compostos solúveis do tipo gel de alumina (solúvel tanto em meio ácido quanto em meio básico) e alginato de sódio + alginato de cálcio (o alginato de cálcio é solubilizado na presença de NaOH) da biomassa. Embora a perda de massa das esferas adsorventes seja superior à das resinas, isto não inviabiliza a operação de eluição das esferas adsorventes contendo metais capturados e nem inviabiliza novas utilizações destas esferas adsorventes no processo de adsorção e captura de metais pesados de efluentes líquidos industriais.

Tabela 6.2.11 - Estabilidade química e perda de massa das esferas adsorventes.

Adsorventes	PM(%)		
	Meio ácido	Meio neutro	Meio básico
ESFZEO4A0%	32,38±0,09	2,80±0,54	12,94±2,28
ESFZEO4AE0%	33,13±0,46	5,93±0,68	6,45±0,88
ESFZEO4A25%	36,05±0,04	1,52±0,26	20,42±0,05
ESFZEO4A50%	35,88±0,51	2,16±0,22	22,50±1,08
ESFZEO4AE50%	36,68±0,42	3,70±0,06	14,05±1,46
ESFZEO4A75%	33,25±0,83	2,20±0,49	24,23±0,12
ESFZEO4A100%	17,25±0,93	2,65±0,18	15,66±0,39
R _Q	10,94±0,20	5,81±0,28	7,20±0,06
R _{NQ}	15,07±0,97	6,14±0,14	3,66±0,08

Em resumo, os resultados confirmaram a flexibilidade do nosso Processo de Gelatinização Externa para produzir esferas adsorventes com diferentes fases sólidas e com diferentes teores destas fases. O processo gerou porosidade e canais nas nanopartículas e nos aglomerados destas nanopartículas que são apropriados para a infiltração da solução aquosa, contendo os metais pesados, até o interior da esfera adsorvente. Com isto, viabilizou um maior acesso dos íons de metais pesados a um número maior de nanopartículas do adsorvente e, portanto, aos seus sítios ativos. Este acesso fica ainda mais facilitado com o elevado grau de hidratação que nossos adsorventes, submetidos a um tratamento de envelhecimento, o qual se mostrou superior ao grau de hidratação de resinas trocadoras

de íons comerciais. Com esta característica de hidratação, os adsorventes têm a oportunidade de viabilizar uma maior captura de metais pesados com auxílio da oclusão da solução aquosa contendo os metais pesados. É conveniente salientar que este elevado grau de hidratação promove um substancial inchamento das esferas sem, contudo, fragmentá-las e nem prejudicar sua esfericidade e elevada resistência mecânica à compressão (superior a 1 kg/esfera). A manutenção de tais características físicas só é possível porque o processo de síntese das esferas usado neste trabalho explora bem a elevada capacidade de rehidratação e colagem que nanopartículas da fase sólida possuem na presença de um meio aquoso, além de explorar a capacidade

de colagem do PVA e das nanopartículas do gel de alumina. Deve-se, no entanto, chamar a atenção para o papel de obstrução à difusão dos íons de metais pesados que a camada de PVA e de gel de alumina exerce na superfície de cada nanopartícula (veja sua representação na Figura 6.2.21), o que causa uma diminuição da captura de metais pesados, como será mostrado mais adiante. Contudo, esta

colagem proporcionou às esferas adsorventes uma elevada estabilidade química em meio ácido, básico e neutro, garantindo a integridade física das esferas adsorventes no processo de eluição.

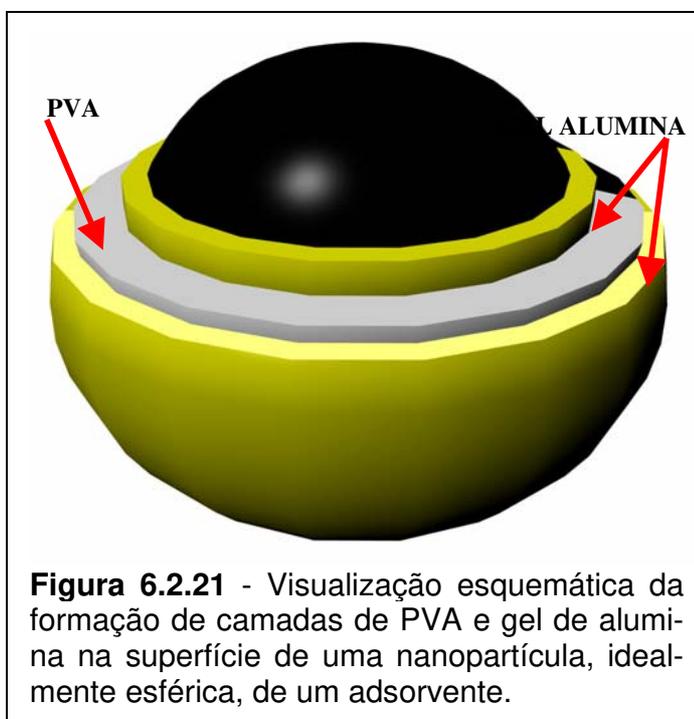


Figura 6.2.21 - Visualização esquemática da formação de camadas de PVA e gel de alumina na superfície de uma nanopartícula, idealmente esférica, de um adsorvente.

6.3 Determinação do Comportamento Cinético e de Equilíbrio na Adsorção de Metais Pesados nos Adsorventes Livres e Imobilizados

6.3.1 Caracterização das soluções de metais pesados utilizadas nos experimentos de adsorção

Com a dissolução dos sais $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e NaNO_3 em água deionizada, preparou-se: - sete soluções multimetais contendo Cd, Cu e Zn (**Solução A a Solução G**, com concentrações equimolares crescentes de Cd, Cu e Zn, respectivamente, num concentração total esperada destes elementos de 0,3 mmol/l, 0,75 mmol/l, 1,50 mmol/l, 3,0 mmol/l, 4,50 mmol/l e 6,00 mmol/l, com acréscimo de outros íons metálicos (**Solução A a F**, 0,04 mmol/l de Al^{3+} , 12 mmol/l de Ca^{2+} , 4 mmol/l de Mg^{2+} e 1,0 mmol/l de Na^+); seus valores de pH foram 4,8, 4,4, 4,4, 4,3, 4,2, 4,1 e 4,6 respectivamente (veja resultados da análise ICP/AES na Tabela 6.3.1.1) e - três soluções monometal de Cd, Cu e Zn (**Solução H a Solução J** com concentração total esperada de 2,0 mmol/l e valores pH iguais a, respectivamente, 4,7, 4,8 e 4,8; veja resultados da análise ICP/AES na Tabela 6.3.1.2. Foi coletada e analisada uma solução aquosa de um tanque de rejeito da Paraibuna Metais, uma indústria de zinco (**Solução K**, pH igual a 4,3; veja resultados da análise ICP/AES na Tabela 6.3.1.2).

6.3.2 Determinação da melhor matriz adsorvente livre

BIOMASSA SARGASSUM SP. LIVRE, BIOL

As paredes dos frascos plásticos, usados nos testes de adsorção, não adsorvem os metais pesados Cd, Cu e Zn, conforme mostraram os testes brancos realizados com a **Solução F** e com a **Solução G**. Basicamente, se obteve, para as duas soluções, os mesmos valores de C_i de Cd, Cu e Zn reportados na Tabela

Tabela 6.3.1.1 - Resultados da análise ICP/AES das soluções multimetais A a G.

Elementos (mmol/l)	ICP/AES						
	Sol. A**	Sol. B	Sol. C	Sol. D	Sol. E	Sol. F	Sol. G
Cd	0,10±0,00	0,19±0,00	0,41±0,00	0,82±0,00	1,33±0,00	1,79±0,02	1,97±0,01
Cu	0,09±0,00	0,21±0,00	0,52±0,00	0,95±0,00	1,43±0,00	1,76±0,01	1,93±0,01
Zn	0,11±0,00	0,21±0,00	0,41±0,00	0,91±0,00	1,38±0,00	1,87±0,02	2,03±0,02
Al	0,06±0,00	0,06±0,00	0,06±0,00	0,06±0,00	0,06±0,00	0,07±0,00	-
Ca	12,0±0,1	12,0±0,1	12,0±0,1	12,0±0,1	12,0±0,1	12,1±0,1	-
Mg	3,9±0,0	3,9±0,0	3,9±0,0	3,9±0,0	3,9±0,0	3,9±0,0	-
Na	1,3±0,0*	1,3±0,0*	1,3±0,0*	1,3±0,0*	1,3±0,0*	1,3±0,0*	-
Pb	-	-	-	-	-	-	-
Co	-	-	-	-	-	-	-
Fe	-	-	-	-	-	-	-
Cr	-	-	-	-	-	-	-
Ni	-	-	-	-	-	-	-
Ag	-	-	-	-	-	-	-
Si	-	-	-	-	-	-	-

* Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS). ** Somente nesta solução o Al, Ca, Mg e Na foram determinados. Nas demais soluções foram assumidos constantes.

Tabela 6.3.1.2 - Resultados da análise ICP/AES das soluções monometal (H a J) e multimetal (K).

Elementos (mmol/l)	ICP/AES			
	Sol. H	Sol. I	Sol. J	Sol. K
Cd	2,02±0,00	-	-	0,32±0,00
Cu	-	2,03±0,00	-	0,04±0,00
Zn	-	-	1,97±0,01	1,70±0,00
Al	-	-	-	0,12±0,00
Ca	-	-	-	8,61±0,05
Mg	-	-	-	3,93±0,02
Na	-	-	-	1,09±0,04*
Pb	-	-	-	0,02±0,00
Co	-	-	-	0,01±0,00
Fe	-	-	-	0,12±0,00
Cr	-	-	-	<0,01
Ni	-	-	-	0,04±0,00
Ag	-	-	-	<0,01
Si	-	-	-	0,30±0,00

* Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS).

6.3.2.1. Além disto, na faixa de pH utilizada para os testes brancos (4,0 a 5,0) não se observou a formação de precipitados dos íons metálicos, sugerindo a presença exclusiva dos cátions Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} , na forma complexada dos seus aqua-íons,

cuja dissociação está sugerida na equação 3.6.1.1, resultando numa solução mais ácida, conforme mostram os pH's reportados, anteriormente, para as soluções F e G.

A biomassa *Sargassum sp.*, **BIOL**, é uma mistura de partículas das suas folhas, dos seus frutos e dos seus talos (veja Figura 5.3.1), o que a torna diferente da biomassa do gênero *Sargassum* usada em estudos de adsorção, da qual só se usa os talos para gerar as partículas de biomassa [137]. É de se esperar, portanto, que nossa BIOL venha a apresentar um comportamento de adsorção diferenciado. Devemos lembrar que biomassas deste gênero podem conter até 2 mmol/g de sítios ativos [137]. Significa que ela pode adsorver até 2.000 $\mu\text{mol/g}$ de Cd (≈ 225 mg/g) ou de Cu (≈ 127 mg/g) ou de Zn (≈ 131 mg/g).

Tabela 6.3.2.1 e Tabela 6.3.2.2 resumem, respectivamente, as condições de execução dos testes de adsorção realizados na biomassa livre, *Sargassum sp.*, BIOL, e os valores encontrados para a capacidade adsorptiva efetiva, **q (mg/g)**, e a eficiência de remoção, **ER(%)**, individual e total dos cátions Cd, Cu e Zn, sempre mantendo uma **razão sólido/líquido (S/L)** igual a 10 g/l. Devido à necessidade de agilizar o processo de análise das soluções, não priorizamos a determinação das concentrações finais (**C_f**) dos elementos Al, Ca, Mg e Na nas soluções empobrecidas dos metais pesados Cd, Cu e Zn.

Conforme mostra a Tabela 6.3.2.1, realizou-se, para cada solução de metal pesado, dois testes de adsorção com duplicata, totalizando a realização de oito testes de adsorção. Pôde-se observar que a adição de BIOL, às soluções F e G, causa um aumento do pH da mistura para um valor entre 5 e 6. Este aumento está associado à presença dos metais Na e/ou Ca e/ou Mg na biomassa, os quais, em meio aquoso, também formam aqua-íons. Assim, por exemplo, a formação do NaOH explica bem o aumento do valor pH observado e medido [274]. Este aumento de pH demandou ajustar o seu valor para cerca de 4,5, com gotas de ácido nítrico, já que este valor de pH maximiza a dissociação dos grupos carboxílicos, os principais sítios ativos de BIOL, favorecendo a captura de Cd, Cu e Zn por estes sítios ativos [112, 132, 181]. Conforme mostram os pH listados na Tabela 6.3.2.1, houve uma variação significativa destes valores em torno da meta de 4,5. Têm-se, portanto, a oportunidade de avaliar o efeito de pequenas

portanto, a oportunidade de avaliar o efeito de pequenas variações do pH final nos valores q (mg/g) e ER(%) constantes na Tabela 6.3.2.2.

Tabela 6.3.2.1 - Resultados da análise ICP/AES dos testes de adsorção em BIOL.

Teste	Variáveis		BIOL					
	M(g)	pH	C_i (mg/l)			C_f (mg/l)		
			Cd	Cu	Zn	Cd	Cu	Zn
1	1,0050	3,90	221,43	122,63	132,70	76	18	70
2	1,0022	3,88	221,43	122,63	132,70	76	18	69
3	1,0082	4,06	221,43	122,63	132,70	84	20	77
4	1,0077	4,00	221,43	122,63	132,70	84	20	78
Solução G; V = 0,1 l; T = 25 °C; t = 24 h.								
5	1,0060	4,24	201,20	111,83	122,24	93	16	79
6	1,0061	4,23	201,20	111,83	122,24	92	17	78
7	1,0080	4,69	201,20	111,83	122,24	91	14	79
8	1,0041	3,90	201,20	111,83	122,24	104	20	85
Solução F; V = 0,1 l; T = 25 °C; t = 24 h.								

Tabela 6.3.2.2 - Resultados da capacidade efetiva (q) de adsorção e da eficiência de remoção (ER) de metais pesados em BIOL.

Teste	BIOL							
	q (mg/g)				ER (%)			
	Cd	Cu	Zn	Cd+Cu+Zn	Cd	Cu	Zn	Cd+Cu+Zn
1	14,47	10,41	6,24	31,12	65,68	85,32	47,25	65,60
2	14,51	10,44	6,36	31,31	65,68	85,32	48,00	65,81
3	13,63	10,18	5,52	29,33	62,07	83,69	41,97	62,04
4	13,64	10,19	5,43	29,26	62,07	83,69	41,22	61,83
Solução G; V = 0,1 l; T = 25 °C; t = 24 h.								
5	10,76	9,53	4,30	24,58	53,78	85,69	35,37	56,81
6	10,85	9,43	4,40	24,68	54,27	84,80	36,19	57,04
7	10,93	9,70	4,29	24,92	54,77	87,48	35,37	57,73
8	9,68	9,15	3,71	22,54	48,31	82,12	30,47	51,98
Solução F; V = 0,1 l; T = 25 °C; t = 24 h.								

Realizando a adsorção com a solução G, a qual contém quantidades aproximadamente equimolares só de Cd, Cu e Zn, respectivamente, 1.970 $\mu\text{mol/l}$, 1.930 $\mu\text{mol/l}$ e 2.030 $\mu\text{mol/l}$ (num total de 5.930 $\mu\text{mol/l}$), pode-se ver que as flutuações dos pH's em torno de 4,0 contrariam a expectativa de maior valor de q (mg/g) para Cd, Cu e Zn, quando esse valor pH se aproxima de 4,5. Esta discrepância pode ser explicada pelo efeito da presença dos eletrólitos Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+}

(é de se esperar que 10 g de BIOL tenha, no máximo, 20.000 μmol de Na e/ou de Ca e/ou de Mg nos sítios ativos) nos valores de q (mg/g) de Cd, Cu e Zn. O aumento da resistência iônica, promovida por estes eletrólitos, inibiu a captura do metal pesado pelo sítio ativo. De acordo com a referência [36] pesquisada, esta inibição é significativa para o Zn, causando uma queda da captura deste metal, no nosso caso de $\Delta\text{ER} \approx 6\%$, quando $\text{pH} \geq 4$, e para o Cd, também causando uma queda da captura deste metal, no nosso caso de $\Delta\text{ER} \approx 4\%$, quando $\text{pH} \geq 4$, já que ambos se ligariam mais fracamente aos sítios ativos e seriam, assim, mais facilmente trocáveis por Na^+ e/ou Ca^{2+} e/ou Mg^{2+} . O contrário acontece com o Cu, o qual se liga fortemente com os sítios ativos do adsorvente, sendo sua captura por estes sítios ativos praticamente insensível ao aumento da força iônica [36], bem de acordo com sua pequena queda da captura, no caso de $\Delta\text{ER} \approx 1\%$, quando $\text{pH} \geq 4$.

Tanto o efeito do pH quanto o efeito da força iônica ficam evidenciados, quando aumentou-se, substancialmente, a concentração de Na^+ (em 1.300 $\mu\text{mol/l}$), Ca^{2+} (em 12.100 $\mu\text{mol/l}$), Mg^{2+} (em 3.900 $\mu\text{mol/l}$) e acrescentou-se Al^{3+} (70 $\mu\text{mol/l}$) nos experimentos com a solução de efluente industrial sintético (solução F, contendo 1.790 $\mu\text{mol/l}$ de Cd, 1.760 $\mu\text{mol/l}$ de Cu e 1.870 $\mu\text{mol/l}$ de Zn, num total de 5.420 $\mu\text{mol/l}$). A queda da captura do Zn permaneceu constante, $\Delta\text{ER} \approx 6\%$, em $4 < \text{pH} < 4,5$, aumentou discretamente, $\Delta\text{ER} \approx 7\%$, em $\text{pH} > 4,5$ e substancialmente, $\Delta\text{ER} \approx 18\%$, em $4 < \text{pH}$. A queda da captura do Cd duplicou, $\Delta\text{ER} \approx 8\%$, em $4 < \text{pH} < 4,5$, diminuiu esta duplicação discretamente, $\Delta\text{ER} \approx 7\%$, em $\text{pH} > 4,5$ e cresceu substancialmente, $\Delta\text{ER} \approx 18\%$, em $4 < \text{pH}$. No Cu, ao contrário, houve um aumento discreto da captura em $\Delta\text{ER} \approx 1,5\%$, em $4 < \text{pH} < 4,5$ e um aumento significativo desta captura em $\Delta\text{ER} \approx 4\%$, em $\text{pH} > 4,5$. Esta captura, no entanto, tem uma queda significativa, $\Delta\text{ER} \approx 3\%$, em $4 < \text{pH}$. Comprovou-se, portanto, que o aumento substancial da concentração de outros cátions metálicos (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e Al^{3+}) e, particularmente, do Ca^{2+} e do Mg^{2+} [118], os tornam mais competitivos pelos sítios ativos de BIOL, causando uma substancial ($\Delta\text{ER} \approx 18\%$) e pequena ($\Delta\text{ER} \approx 3\%$) queda da captura, respectivamente, de ambos, Cd e Zn, e de Cu, quando o valor $\text{pH} < 4,0$. Adicionalmente, que em $\text{pH} < 4,0$ aumenta a concen-

valor pH < 4,0. Adicionalmente, que em pH < 4,0 aumenta a concentração de H₃O⁺ e sua competição com os metais pesados pelos mesmos sítios ativos, contribuindo para a queda observada do valor de q (mg/g) [121].

É importante salientar que nos experimentos com a solução F têm-se as seguintes condições: - aumento da força iônica; - mesma estrutura de microporos; e - três ajustes do valor pH acima de 4,0. Nestas condições observa-se duas situações: - o Cu é o metal que mais adsorve e até aumentou sua adsorção e - os metais Cd e Zn continuam a adsorver menos e até diminuíram sua capacidade adsorviva. Aparentemente, observa-se uma contradição da regra aceita de que os metais de maior concentração são adsorvidos preferencialmente, os quais, neste caso, seriam o Na, o Ca e o Mg. O que está acontecendo, então?

Para prever qual dos íons em solução será adsorvido, preferencialmente, como íon de carga contrária, existem as seguintes regras [275]:

- dos dois íons presentes em igual concentração, o íon de mais alta carga será adsorvido preferencialmente;
- de dois íons de carga igual, o íon presente com mais alta concentração será adsorvido preferencialmente; e
- de dois íons de igual carga, na mesma concentração, o íon mais fortemente atraído pela rede é adsorvido preferencialmente.

Conforme aprendemos do estudo da Tabela Periódica, têm-se a seguinte ordem decrescente de reatividade química (**RQ**)¹: $RQ_K > RQ_{Na} > RQ_{Ca} > RQ_{Mg} > RQ_{Cu} > RQ_{Cd} > RQ_{Zn}$. Esta ordem, no entanto, não atende as referidas regras de afinidade pelo adsorvente. Precisa-se, portanto, combinar os requisitos: metal de maior valência e/ou de maior peso atômico e/ou de maior reatividade química [112, 125, 275]. De acordo com esta combinação, ter-se-ia a seguinte ordem crescente de afinidade: H⁺, 1 < Na⁺, 22,99 < K⁺, 39,10 < Mg²⁺, 24,31 < Ca²⁺, 40,08 < Zn²⁺, 65,37 < Cd²⁺, 112,40 < Cu²⁺, 63,54. Ainda, que esta afinidade dependerá,

¹ Envolve a posição do elemento nos períodos e nos grupos de famílias da Tabela Periódica e, conseqüentemente, também a valência e o peso atômico.

adicionalmente, da concentração destes cátions (metálicos ou não) e da acessibilidade dos sítios ativos, a qual é limitada: - pelo tamanho dos poros do adsorvente; - pelo raio de hidratação dos cátions metálicos; e - pela capacidade de perda de moléculas de água da esfera de hidratação, ditada pela menor energia de hidratação. Nos quesitos raio de hidratação e energia de hidratação temos, respectivamente, as seguintes ordens: R_{Cu} , 4,19 Å < R_{Zn} , 4,3 Å < R_{Cd} , 5,5 Å [13, 24, 27, 32, 34] e Cd , -1.800 kJmol⁻¹ < Zn , -2.046 kJmol⁻¹ < Cu , -2.100 kJmol⁻¹ [179].

Com base nas considerações acima, pode-se, então, responder à indagação feita.

De acordo com o entendimento, na adsorção com a solução F ter-se-ia, inicialmente, uma adsorção preferencial dos cátions Na⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺, por causa da maior concentração deles e de suas maiores reatividades químicas. Posteriormente, no entanto, as regras de afinidade devem ser atendidas, privilegiando, principalmente, o Cu. Significa, portanto, que o Cd e o Zn teriam que competir por um número menor de sítios ativos com os metais leves de maior concentração. Esta competição, portanto, faz com que o Cd e o Zn diminuam, ainda mais, as suas capacidades adsorptivas em BIOL.

Os resultados mostram que a BIOL tem, em todos os valores de pH analisados, com ou sem a competição iônica, a mesma ordem de aumento da capacidade adsorptiva (q (mg/g)) e de afinidade (podemos chamá-la, também, de seletividade ou de eficiência de remoção, ER(%)) expressa por: **Cu** > **Cd** > **Zn**. Por exemplo, em pH = 4,69, temos a seguinte ordem crescente de capacidade adsorptiva e seletividade: **Zn** (66 μmol/g ou 4,29 mg/g) < **Cd** (97 μmol/g ou 10,93 mg/g) < **Cu** (153 μmol/g ou 9,70 mg/g) e **Zn** (≈35%) < **Cd** (≈55%) < **Cu** (≈87%). Esta ordem de seletividade está de acordo com aquela reportada pela referência [112] na relação Mg>Mn, Fe>Co>Ni>**Zn**>Ca>**Cd**>Sr>**Cu**>Pb>Ba, onde, segundo esta relação, a quantidade de íons divalentes requerida para a precipitação do gel de alginato, nas paredes celulares da biomassa, decresce do Mg para o Ba, ao contrário da seletividade dos sítios ativos do alginato para com estes elementos que cresce do Mg para o Ba.

De acordo com os resultados, a BIOL retém uma capacidade efetiva de captura, (q (mg/g)), surpreendentemente pequena, mas com uma razoável eficiência de remoção, (ER(%)), dos metais Cd, Cu e Zn, juntos, respectivamente, ≈ 25 mg/g ($\equiv 316$ $\mu\text{mol/g}$) e $\approx 58\%$, em $\text{pH} = 4,69$. Este valor tão baixo obtido de q (mg/g) é decorrente da elevada razão S/L usada. Além disto, o resultado de 316 $\mu\text{mol/g}$ sugere que, a concentração dos três metais juntos, Cd, Cu e Zn não foi suficientemente, para determinar a capacidade máxima real da BIOL, já que trabalhou-se com uma razão sólido/líquido de 10 g/l. De fato, com concentração de metal pesado inferior à dos metais leves e com excesso de adsorvente a BIOL aparenta adsorver uma quantidade muito menor de metais pesados, conforme comparação com resultados publicados e mostramos na Tabela 6.3.2.3. No entanto, conforme será demonstrado oportunamente, mesmo tendo o nosso adsorvente uma constituição diferenciada (mistura de partículas das folhas, dos frutos e dos talos da biomassa), a BIOL adsorve valores equivalentes aos reportados na Tabela 6.3.2.3. Este comportamento reafirma a diferença de concentração como agente promotor da adsorção e corrobora nossa explicação do comportamento de adsorção de Cd, Cu e Zn da solução F em BIOL, com base nas regras de afinidade combinadas e que resultaram na relação de afinidade crescente: H^+ , $1 < \text{Na}^+$, $22,99 < \text{K}^+$, $39,10 < \text{Mg}^{2+}$, $24,31 < \text{Ca}^{2+}$, $40,08 < \text{Zn}^{2+}$, $65,37 < \text{Cd}^{2+}$, $112,40 < \text{Cu}^{2+}$, $63,54$.

Tabela 6.3.2.3 - Comparação de resultados da capacidade efetiva (q) de adsorção de metais pesados reportados em relação a BIOL.

Fonte	Biomassa		$C_i(\mu\text{mol/l})$	$q(\mu\text{mol/g})$		
	Tipo**	S/L*(g/l)		Cd	Cu	Zn
Ref.[12]	1	2,5	2.220	800	-	-
Ref.[103]	2	0,8	3.600	350	-	-
Ref.[108]	3	1,0	1.800	750	900	450
Ref.[133]	3	4,0	2.200	510	-	-
Ref.[137]	4	2,0	2.000	700	850	-
Nossa (multi)	BIOL \equiv 3	10,0	5.420	97	153	66

*S/L: razão sólido/líquido; ** 1: *Fucus sp.*; 2: *Chlamydomonas reinhardtii*; 3: *Sargassum sp.* e 4: *Sargassum vulgari*.

A BIOL é, portanto, um bom adsorvente para ser usado em colunas de leito fixo, para o tratamento de efluentes industriais líquidos. Isto porque 10 g da BIOL, sem atingir a saturação dos seus sítios ativos, foram capazes de capturar 3.160 μmol de Cd, Cu e Zn, juntos, dos 5420 μmol existentes em um litro de um efluente industrial sintético (Solução F). Esta captura ocorreu de acordo a um mecanismo de captura dos cátions destes metais pesados baseado, predominantemente, na troca catiônica entre os cátions Na^+ e/ou Mg^{2+} e/ou Ca^{2+} , ligados ao alginato, e os íons dos metais pesados Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} [112].

Não foi determinada a estabilidade química de BIOL em meios ácidos, básicos e neutros. No entanto, determinou-se a estabilidade da nossa biomassa imobilizada. Esta sofre uma substancial perda de massa, atribuída, principalmente, à perda de alginato de sódio e/ou de cálcio por lixiviação [93, 118], quando em contato com os referidos meios. Confirmou-se, também, que a nossa biomassa imobilizada incha, em função da absorção de uma quantidade substancial de solução aquosa.

ZEÓLITA 4A, ZEO4A

De acordo com caracterização, das partículas da **ZEO4A** foi constituída, predominantemente, da fase $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,85\text{SiO}_2 \cdot 5,1\text{H}_2\text{O}$, zeólita 4A, com traços de caulim, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Ao contrário das partículas de BIOL, as partículas de ZEO4A foram homogêneas no quesito sítios ativos. Significa que esta zeólita 4A desidratada teria, teoricamente, 7,27 mmol/g de Na^+ para troca catiônica, tendo, no entanto, sido detectado na **ANN**, Tabela 6.1.1, somente 4,80 mmol/g. Este valor analisado está muito mais próximo do valor reportado para uma zeólita 4A, 5,48 mmol/g, o qual dá uma capacidade máxima de troca catiônica de 2,74 mmol/g [33]. Assim, ZEO4A poderia adsorver pelo menos 2.400 $\mu\text{mol/g}$ de um metal M^{2+} do tipo Ca^{2+} e/ou Mg^{2+} e/ou Cd^{2+} e/ou Cu^{2+} e/ou Zn^{2+} , segundo a reação global:



se todos os sítios ativos forem acessíveis.

Tabela 6.3.2.4 e Tabela 6.3.2.5 resumem, respectivamente, as condições de execução dos testes de adsorção realizados em ZEO4A e os valores encontrados para a capacidade adsortiva efetiva, **q (mg/g)**, e a eficiência de remoção, **ER(%)**, individual e total dos cátions Cd, Cu e Zn, sempre mantendo uma **razão sólido/líquido (S/L)** igual a 10 g/l.

Tabela 6.3.2.4 - Resultados da análise ICP/AES dos testes de adsorção em ZEO4A.

Teste	Variáveis		ZEO4A					
	M(g)	pH	C _i (mg/l)			C _f (mg/l)		
			Cd	Cu	Zn	Cd	Cu	Zn
1	1,0063	4,52	221,43	122,63	132,70	14	6,4	12
2	1,0045	4,53	221,43	122,63	132,70	14	6,2	13
3	1,0037	4,61	221,43	122,63	132,70	1,7	1,8	4,1
4	1,0035	4,55	221,43	122,63	132,70	13	2,4	10
Solução G; V = 0,1 l; T = 25 °C; t = 24 h.								
5	1,0089	4,56	201,20	111,83	122,24	1,9	0,5	4,5
6	1,0068	4,43	201,20	111,83	122,24	8,3	1,5	16
7	1,0036	4,80	201,20	111,83	122,24	1	2,5	4,6
8	1,0065	4,69	201,20	111,83	122,24	2,3	3,2	7,1
Solução F; V = 0,1 l; T = 25 °C; t = 24 h.								

Tabela 6.3.2.5 - Resultados da capacidade efetiva (**q**) de adsorção e da eficiência de remoção (**ER**) de metais pesados em ZEO4A.

Teste	ZEO4A							
	q (mg/g)				ER (%)			
	Cd	Cu	Zn	Cd+Cu+Zn	Cd	Cu	Zn	Cd+Cu+Zn
1	20,61	11,55	11,99	44,15	93,68	94,78	90,96	93,20
2	20,65	11,59	11,92	44,16	93,68	94,94	90,20	93,04
3	21,89	12,04	12,81	46,74	99,23	98,53	96,91	98,41
4	20,77	11,98	12,23	46,15	94,98	98,04	92,46	97,13
Solução G; V = 0,1 l; T = 25 °C; t = 24 h.								
5	19,75	11,049	11,67	42,46	99,06	99,55	96,32	98,42
6	19,16	10,96	10,55	40,67	95,88	98,66	86,91	94,07
7	19,95	10,89	11,72	42,56	99,50	97,76	96,24	98,14
8	19,76	10,79	11,44	41,99	98,86	97,14	94,19	97,11
Solução F; V = 0,1 l; T = 25 °C; t = 24 h.								

Conforme mostra a Tabela 6.3.2.4, realizamos, para cada solução de me-

tal pesado, dois testes com duplicata, totalizando oito testes de adsorção. Pode-se observar que a adição de ZEO4A, às soluções F e G, causou um aumento do pH da mistura para um valor aproximadamente igual a 12. Este aumento está associado à presença do metal Na na zeólita 4A (4.800 $\mu\text{mol/g}$).

Realizo-se a adsorção com a solução G, a qual contém quantidades aproximadamente equimolares só de Cd, Cu e Zn, respectivamente, 1.970 $\mu\text{mol/l}$, 1.930 $\mu\text{mol/l}$ e 2.030 $\mu\text{mol/l}$ (num total de 5.930 $\mu\text{mol/l}$), quantidades estas acrescidas com 48.000 $\mu\text{mol/l}$ de Na proveniente de ZEO4A (4.800 $\mu\text{mol/g}$). Deve-se ter em mente que o Na, em meio aquoso, forma um aqua-íon, resultando na formação do NaOH, o qual explica bem o aumento do valor pH observado e medido [274], assim que adiciona ZEO4A à solução G. Este aumento de pH demandou ajustar o seu valor para cerca de 4,5, como programado, com gotas de ácido nítrico, mesmo correndo o risco de parte da alumina vir a ser solubilizada. Ao neutralizar o NaOH gero-se o sal dissociado ($\text{Na}^+ + \text{NO}_3^-$) mais água, tendo, pois, uma situação de competição do Na^+ com Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} . Como mostra a Tabela 6.3.2.5, existe uma tendência de maior adsorção dos metais pesados em valores pH superiores a 4,5, bem de acordo com observações feitas por outros pesquisadores, os quais constataram que a adsorção de metais pesados em zeólita continuou crescendo em valor pH tão alto quanto 8 [32-33]. Isto pode se observado no teste em pH igual a 4,61, onde a capacidade adsortiva (q (mg/g)) bem como a eficiência de remoção dos três metais atingiram os maiores valores. A adsorção em ZEO4A, no entanto, assume um comportamento diferenciado daquele observado em BIOL: nem sempre os maiores valores de q (mg/g), para um determinado metal, resultou em maiores valores de ER(%), conforme revelam as seguintes relações:

pH	q ($\mu\text{mol/g}$)	ER(%)
4,52	Zn \geq Cd > Cu, 183 \geq 183 > 182	Cu > Cd > Zn, 94,78 > 93,68 > 90,96
4,53	Cd > Zn \geq Cu, 184 > 182 \geq 182	Cu > Cd > Zn, 94,94 > 93,68 > 90,20
4,61	Zn > Cd > Cu, 196 > 195 > 189	Cd > Cu > Zn, 99,23 > 98,53 > 96,91
4,55	Cu > Zn > Cd, 189 > 187 > 185	Cu > Cd > Zn, 98,04 > 94,13 > 92,46

Essas relações mostram que a força iônica e um pH mais ácido (no caso presente, $\text{pH} \leq 4,55$) privilegiou a adsorção do elemento mais reativo, no caso o Cu, bem de acordo com a já discutida ordem crescente de afinidade: H^+ , $1 < \text{Na}^+$, $22,99 < \text{K}^+$, $39,10 < \text{Mg}^{2+}$, $24,31 < \text{Ca}^{2+}$, $40,08 < \text{Zn}^{2+}$, $65,37 < \text{Cd}^{2+}$, $112,40 < \text{Cu}^{2+}$, $63,54$. Deve-se lembrar, também, que ZEO4A, peneira molecular, privilegia a adsorção do elemento que tem a maior capacidade de perder água de hidratação e, com isto, diminuir o raio do complexo hidratado formado (R_{Cu} , $4,19 \text{ \AA} < R_{\text{Zn}}$, $4,3 \text{ \AA} < R_{\text{Cd}}$, $5,5 \text{ \AA}$ [13, 24, 27, 32, 34]), no caso, o Cd, o elemento de menor energia de hidratação do complexo formado: Cd, $-1.800 \text{ kJmol}^{-1} < \text{Zn}$, $-2.046 \text{ kJmol}^{-1} < \text{Cu}$, $-2.100 \text{ kJmol}^{-1}$ [179]. Deste modo, uma ordem coincidente das relações entre os valores de q ($\mu\text{mol/g}$) e ER(%) dos elementos Cd, Cu e Zn só tende a acontecer quando a condição de pH é muito mais ácida (como verificado nos testes de adsorção com BIOL) do que básica, conforme demonstrou um dos experimentos com a solução de um efluente industrial, mostrado adiante. Dito isto, é importante chamar a atenção para o aumento da capacidade adsorptiva com o aumento do valor pH, conforme mostraram os maiores valores atingidos com $\text{pH} = 4,61$, confirmando a tendência da zeólita 4A de maximizar a adsorção dos três metais pesados em valores pH mais básicos, conforme reportado na literatura [32-33].

Realizou-se a adsorção com a solução de um efluente industrial sintético (Solução F), a qual contém quantidades aproximadamente equimolares de Cd, Cu e Zn, respectivamente, $1.790 \mu\text{mol/l}$, $1.760 \mu\text{mol/l}$ e $1.870 \mu\text{mol/l}$ (num total de $5.420 \mu\text{mol/l}$), acrescidas de Na^+ ($49.300 \mu\text{mol/l} = 1.300 \mu\text{mol/l} + 48.000 \mu\text{mol/l}$), Ca^{2+} ($12.100 \mu\text{mol/l}$), Mg^{2+} ($3.900 \mu\text{mol/l}$) e Al^{3+} ($70 \mu\text{mol/l}$). Quando se adicionou ZEO4A à solução, observou-se o já referido aumento de pH, caracterizando uma troca catiônica do Na da zeólita 4A com os metais presentes na solução (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}). Como o Ca tem a maior concentração, ele adsorveu preferencialmente, transformando a zeólita 4A em zeólita 5A [31]. Temos, portanto, as situações: - uma zeólita 5A com um diâmetro maior das janelas que ligam os canais ($5,0 \text{ \AA}$ contra $4,2 \text{ \AA}$), sendo esta estrutura de poros e canais da rede estrutural da zeólita responsável por gerar uma rede de microporos mais aberta entre as

partículas da zeólita, as quais estão arranjasdas de acordo com o modelo fractal da Figura 6.1.17; - um aumento da força iônica (maiores concentrações de Na, Ca e Mg); e - variações de pH. Nestas condições, pode-se observar uma maior adsorção dos metais pesados Cd, Cu e Zn, conforme mostrou os resultados de q (mg/g) e ER(%) na Tabela 6.3.2.5. A adsorção em ZEO4A/ZEO5A, aqui, manteve o comportamento de adsorção diferenciado, daquele observado em BIOL, em valores pH mais básicos, onde maiores valores de q (mg/g) não necessariamente correspondem a valores maiores de ER(%), conforme revelam as relações:

pH	q ($\mu\text{mol/g}$)	ER(%)
4,56	Zn > Cd > Cu, 179 > 176 > 174	Cu > Cd > Zn, 99,55 > 99,06 > 96,32
4,43	Cu > Cd > Zn, 172 > 170 > 161	Cu > Cd > Zn, 98,66 > 95,88 > 86,91
4,80	Zn > Cd > Cu, 179 > 177 > 171	Cd > Cu > Zn, 99,50 > 97,76 > 96,24
4,69	Cd > Zn > Cu, 176 > 175 > 170	Cd > Cu > Zn, 98,86 > 97,14 > 94,19

Têm-se, portanto, a confirmação de que o aumento da força iônica, um pH menos ácido, uma energia de hidratação menor (facilitando a perda de moléculas de água) e uma zeólita com uma janela maior e estrutura de microporos mais aberta facilitam a adsorção preferencial de Cd, seguida da adsorção de Cu e Zn, com uma capacidade adsortiva elevada.

No entanto, os resultados sugeriram que a ZEO4A tem, em pH = 4,56, num efluente industrial sintético, a condição ótima de adsorção, com a seguinte ordem crescente de seletividade: **Zn** (179 $\mu\text{mol/g}$ ou 11,67 mg/g) < **Cd** (176 $\mu\text{mol/g}$ ou 19,75 mg/g) < **Cu** (174 $\mu\text{mol/g}$ ou 11,04 mg/g). De acordo com estes resultados, a ZEO4A retém uma capacidade efetiva de captura, (q (mg/g)), elevada, com uma excelente eficiência de remoção, (ER(%)), dos metais Cd, Cu e Zn, juntos, respectivamente, ≈ 42 mg/g ($\equiv 529$ $\mu\text{mol/g}$) e $\approx 98\%$, em pH = 4,56. Pode-se notar que, apesar de uma razão S/L elevada, 10 g/l, uma pequeníssima quantidade de Cd, Cu e Zn permaneceram em solução. Esta situação reafirmou a diferença de concentração como agente promotor da adsorção e corroborou nossa explicação do comportamento de adsorção de Cd, Cu e Zn da solução F em ZEO4A, com base nas regras de afinidade combinadas e que resultaram na relação de afinidade crescente: H^+ , 1 < Na^+ , 22,99 < K^+ , 39,10 < Mg^{2+} , 24,31 < Ca^{2+} , 40,08 < Zn^{2+} ,

65,37 < Cd²⁺, 112,40 < Cu²⁺, 63,54. Além disto, o resultado de 529 µmol/g sugeriu que, a concentração dos três metais juntos, Cd, Cu e Zn não foi suficientemente, para determinar a capacidade máxima real da nossa ZEO4A. Conforme mostrado oportunamente, nossa ZEO4A adsorve uma quantidade muito maior de metais pesados, com valores compatíveis com resultados publicados, alguns dos quais mostramos na Tabela 6.3.2.6.

Tabela 6.3.2.6 - Comparação de resultados da capacidade efetiva (q) de adsorção de metais pesados reportados em relação a ZEO4A.

Fonte	ZEO4A		C _i (µmol/l)	q(µmol/g)		
	Tipo**	S/L*(g/l)		Cd	Cu	Zn
Ref.[32]	1	5	25.280***	-	787	459
Ref.[33]	2	1	4.460/10.500*****	2.710	2.250	-
Nossa (multi)	3≡ ZE-O4A	10,0	5.420	176	174	179

*S/L: razão sólido/líquido; ** 1: zeólita 4A comercial; 2: zeólita 4A, 1.087Na₂O.Al₂O₃.1.99SiO₂.4,56H₂O; 3: ZEO4A, Na₂O.Al₂O₃.1,85SiO₂.5,1H₂O; *** solução mista de Cr, Cu, Zn, Ni e Co; *****Cd/Cu.

Portanto, a ZEO4A é um excelente adsorvente para ser usado em colunas de leito fixo, para o tratamento de efluentes industriais líquidos. Isto porque 10 g da nossa ZEO4A se mostrou uma quantidade excessiva para tratar os 5420 µmol existentes em um litro de um efluente industrial sintético (Solução F), dos quais foram capazes de capturar cerca de 98%, correspondendo a 5.290 µmol de Cd, Cu e Zn, juntos. Esta captura ocorreu de acordo com a um mecanismo de captura dos cátions destes metais pesados baseado, predominantemente, na troca catiônica entre os cátions Na⁺ e/ou Mg²⁺ e/ou Ca²⁺, ligados à rede estrutural da zeólita 4A, e os íons dos metais pesados, Cd²⁺, Cu²⁺ e Zn²⁺ [31-35].

É importante, ainda, chamar a atenção para a estabilidade química de ZEO4A em meios ácidos, básicos e neutros e sua influência nos valores q (mg/g) e ER(%). Constatou-se que ZEO4A, imobilizada ou não, sofreu uma substancial perda de massa, atribuída, principalmente, à perda de sódio e/ou cálcio por troca catiônica bem como pela peptização da alumina; sofreu, também, inchamento, quando em contato com os referidos meios. Assim, a ocorrência do inchamento de ZEO4A, sobretudo quando submetida a tratamento de envelhecimento após imobi-

lização, e, mesmo, durante o processo de adsorção, foi responsável pelo aprisionamento de solução ainda rica em Cd, Cu e Zn, o que facilitou a difusão e captura dos cátions metálicos através da rede de microporos aberta.

CAULIM, CAU400

Conforme a caracterização, o caulim, **CAU400**, foi constituído, predominantemente, da fase caulinita, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, bem cristalizada, sem poros e canais na estrutura de rede da caulinita, com uma estrutura de microporos entre partículas fechada (veja representação fractal na Figura 6.1.17), com teores desprezíveis de Cd, Cu e Zn, mas com um teor pequeno de Na ($60 \mu\text{mol/g}$, veja Tabela 6.1.1).

Tabela 6.3.2.7 e Tabela 6.3.2.8 resumiram, respectivamente, as condições de execução dos testes de adsorção realizados em CAU400 e os valores encontrados para a capacidade adsortiva efetiva, **q** ($\mu\text{g/g}$), e a eficiência de remoção, **ER**(%), individual e total dos cátions Cd, Cu e Zn, sempre mantendo uma **razão sólido/líquido (S/L)** igual a 10 g/l.

Conforme mostrou a Tabela 6.3.2.7, foi realizado, para cada solução de metal pesado, dois testes com duplicata, totalizando oito testes de adsorção. Pode-se observar que a adição de CAU400, às soluções F e G, causa um aumento do pH da mistura para um valor entre 5 e 6. Este aumento está associado à presença do metal Na no caulim ($60 \mu\text{mol/g}$, veja Tabela 6.1.1) e/ou à peptização da alumina.

Foi realizada a adsorção com a solução G, a qual contém quantidades aproximadamente equimolares só de Cd, Cu e Zn, respectivamente, $1970 \mu\text{mol/l}$, $1930 \mu\text{mol/l}$ e $2030 \mu\text{mol/l}$ (num total de $5930 \mu\text{mol/l}$), quantidades estas acrescidas com $600 \mu\text{mol/l}$ de Na proveniente de CAU400 ($60 \mu\text{mol/g}$). Deve-se ter em mente que o Na, em meio aquoso, formou um aqua-íon, resultando na formação do NaOH, o qual explica bem o aumento do valor pH observado e medido [274], assim que adiciona CAU400 à solução G. Este aumento de pH demandou ajustar

o seu valor para cerca de 4,5, como programado, com gotas de ácido nítrico, mesmo correndo o risco de parte da alumina vir a ser solubilizada.

Tabela 6.3.2.7 - Resultados da análise ICP/AES dos testes de adsorção em CAU400.

Teste	Variáveis		CAU400					
	M(g)	pH	C _i (mg/l)			C _f (mg/l)		
			Cd	Cu	Zn	Cd	Cu	Zn
1	1,0064	4,15	221,43	122,63	132,70	189	103	113
2	1,0017	4,13	221,43	122,63	132,70	187	102	112
3	1,0060	4,25	221,43	122,63	132,70	217	116	132
4	1,0042	4,25	221,43	122,63	132,70	212	115	131
Solução G; V = 0,1 l; T = 25 °C; t = 24 h.								
5	1,0090	4,42	201,20	111,83	122,24	189	101	115
6	1,0035	4,46	201,20	111,83	122,24	197	103	118
7	1,0048	4,50	201,20	111,83	122,24	194	105	121
8	1,0025	4,48	201,20	111,83	122,24	188	104	120
Solução F; V = 0,1 l; T = 25 °C; t = 24 h.								

Tabela 6.3.2.8 - Resultados da capacidade efetiva (q) de adsorção e da eficiência de remoção (ER) de metais pesados em CAU400.

Teste	CAU400							
	q (mg/g)				ER (%)			
	Cd	Cu	Zn	Cd+Cu+Zn	Cd	Cu	Zn	Cd+Cu+Zn
1	3,22	1,95	1,96	7,13	14,6	16,0	14,8	15,1
2	3,44	2,06	2,07	7,56	15,5	16,8	15,6	15,9
3	0,44	0,66	0,07	1,17	2,00	5,41	0,53	2,5
4	0,94	0,76	0,17	1,87	4,25	6,22	1,28	3,9
Solução G; V = 0,1 l; T = 25 °C; t = 24 h.								
5	1,21	1,07	0,72	3,00	6,1	9,7	5,9	7,0
6	0,42	0,88	0,42	1,72	2,1	7,9	3,8	4,0
7	0,72	0,68	0,12	1,52	3,6	6,1	1,0	3,5
8	1,32	0,78	0,22	2,32	6,5	7,0	2,2	5,3
Solução F; V = 0,1 l; T = 25 °C; t = 24 h.								

Ao neutralizar o NaOH estamos gerando o sal dissociado ($\text{Na}^+ + \text{NO}_3^-$) mais água, tendo, pois, uma situação de competição do Na^+ com Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} . Como mostra a Tabela 6.3.2.8, existe uma tendência de maior adsorção dos metais pesados em valores pH mais ácidos, contrariando a expectativa de maior adsorção com o aumento do pH, com o qual se teria um aumento das cargas negativas na superfície das partículas de CAU400 [21]. Nota-se que a capacidade adsortiva dos

três metais atinge os maiores valores, praticamente, com a mesma ordem de grandeza, em valor pH próximo de 4, no qual existe uma grande chance da maioria absoluta dos três metais existirem como Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} [22]. Assim sendo, Cd, Cu e Zn ter-se-ia igual acesso aos microporos de CAU400, já que possuíram, aproximadamente, raios iônicos hidratados da mesma ordem de grandeza, 5,5 Å, 4,19 Å e 4,3 Å, respectivamente [13, 24, 27, 32, 34]. Os resultados mostraram, ainda, que CAU400 teve maior afinidade pelo Cu, independente do valor pH usado. Sua afinidade com Cd e Zn, no entanto, depende se o pH é mais ácido ou mais básico.

A adsorção em CAU400 assume um comportamento diferente daquele observado em ZEO4A: os maiores valores de q (mg/g), para um determinado metal, resultaram em maiores valores de ER(%), conforme revelaram as seguintes relações:

pH	q ($\mu\text{mol/g}$)	ER(%)
4,15	Cu > Zn > Cd, 30,7 > 30,0 > 28,6	Cu > Zn > Cd, 16,0 > 14,8 > 14,6
4,13	Cu > Zn > Cd, 32,4 > 31,7 > 30,6	Cu > Zn > Cd, 16,8 > 15,6 > 15,5
4,25	Cu > Cd > Zn, 10,4 > 3,9 > 1,1	Cu > Cd > Zn, 5,41 > 2,00 > 0,53
4,25	Cu > Cd > Zn, 12,0 > 8,4 > 2,6	Cu > Cd > Zn, 6,22 > 4,25 > 1,28

Essas relações mostraram que, essencialmente, apenas o valor pH do meio, isto é, a concentração hidrogeniônica (H_3O^+), está atuando. Pode-se observar que os maiores valores de capacidade adsortiva são atingidos no pH mais ácido, onde os três metais (Cd, Cu e Zn) adsorveram igualmente. Esta condição mais ácida privilegia a adsorção do elemento mais reativo, no caso o Cu, bem de acordo com a já discutida ordem crescente de afinidade: H^+ , $1 < \text{Na}^+$, $22,99 < \text{K}^+$, $39,10 < \text{Mg}^{2+}$, $24,31 < \text{Ca}^{2+}$, $40,08 < \text{Zn}^{2+}$, $65,37 < \text{Cd}^{2+}$, $112,40 < \text{Cu}^{2+}$, $63,54$. Deve-se lembrar, também, que, nesta condição ácida, CAU400 privilegiou a adsorção do elemento metálico que teve a maior capacidade de perder água de hidratação e, com isto, diminuir o raio do complexo hidratado formado (R_{Cu} , $4,19 \text{ \AA} < R_{\text{Zn}}$, $4,3 \text{ \AA} < R_{\text{Cd}}$, $5,5 \text{ \AA}$ [13, 24, 27, 32, 34]), no caso, o Cd, o elemento de menor energia de hidratação do complexo formado: Cd, $-1.800 \text{ kJmol}^{-1} < \text{Zn}$, $-2.046 \text{ kJmol}^{-1} < \text{Cu}$, $-2.100 \text{ kJmol}^{-1}$ [179]. Deste modo, uma ordem coincidente das relações entre os

valores de $q(\mu\text{mol/g})$ e $ER(\%)$ dos elementos Cd, Cu e Zn tende, também no caso de CAU400, a acontecer quando a condição de pH é muito mais ácida (como verificado nos testes de adsorção com BIOL) do que básica. Os resultados mostraram, também, que pequenos aumentos do valor pH são responsáveis por promover um aumento significativo do raio de hidratação de Cd, Cu e Zn, dificultando suas penetrações e capturas na rede microporosa fechada existente entre partículas de CAU400, as quais estariam arranjadas de acordo com o modelo fractal da Figura 6.1.17. Ao contrário, portanto, da zeólita 4A [32-33], CAU400 tende a minimizar sua capacidade adsortiva dos três metais pesados em valores pH mais básicos. É importante chamar a atenção que CAU400 atingiu aqui, sem uma força iônica substancial e em pH ácido, seus maiores valores de capacidade adsortiva e eficiência de remoção: **Cu > Zn > Cd, 32,4 $\mu\text{mol/g}$ > 31,7 $\mu\text{mol/g}$ > 30,6 $\mu\text{mol/g}$** , totalizando 94,7 $\mu\text{mol/g}$ ou 7,56 mg/g e **Cu > Zn > Cd, 16,8 % > 15,6 % > 15,5 %**, totalizando 15,9 %.

Realizou-se a adsorção com a solução de um efluente industrial sintético (Solução F), a qual contém quantidades aproximadamente equimolares de Cd, Cu e Zn, respectivamente, 1.790 $\mu\text{mol/l}$, 1.760 $\mu\text{mol/l}$ e 1.870 $\mu\text{mol/l}$ (num total de 5.420 $\mu\text{mol/l}$, acrescidas de Na^+ (1.900 $\mu\text{mol/l}$ = 1.300 $\mu\text{mol/l}$ + 600 $\mu\text{mol/l}$), Ca^{2+} (12.100 $\mu\text{mol/l}$), Mg^{2+} (3.900 $\mu\text{mol/l}$) e Al^{3+} (70 $\mu\text{mol/l}$). Quando adiciona-se CAU400 à solução, observou-se o já referido aumento de pH, em função do Na adicionado e/ou da peptização da alumina. Têm-se, portanto, as situações: - um aumento da força iônica (maiores concentrações de Na, Ca e Mg); - a mesma estrutura de microporos fechada; e - ajuste do valor pH para cerca de 4,5. Nestas condições, pode-se observar um decréscimo substancial da adsorção dos metais pesados Cd, Cu e Zn, conforme mostraram os resultados de q ($\mu\text{g/g}$) e de $ER(\%)$, na Tabela 6.3.2.8, caracterizando uma competição dos cátions metálicos Ca^{2+} , Mg^{2+} e Na^+ (em maior concentração e com ordem crescente de afinidade: H^+ , 1 < Na^+ , 22,99 < K^+ , 39,10 < Mg^{2+} , 24,31 < Ca^{2+} , 40,08 < Zn^{2+} , 65,37 < Cd^{2+} , 112,40 < Cu^{2+} , 63,54) com os cátions dos metais pesados Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} pelos mesmos sítios ativos. Confirmou-se, portanto, que um valor pH mais básico propicia a existência de complexos de Cd, Cu e Zn com raios de hidratação significativamente

maiores, dificultando suas penetrações e capturas na rede microporosa fechada existente entre as partículas de CAU400. Mesmo assim, o caulim continua a ter maior afinidade pelo Cu, independente do valor pH usado e da força iônica presente. A adsorção de Cd e Zn nele continua a depender se o pH é mais ácido ou mais básico, mas, agora, sendo mais fortemente afetada pela força iônica da solução, conforme mostraram as relações entre q ($\mu\text{mol/g}$) e ER(%):

pH	q ($\mu\text{mol/g}$)	ER(%)
4,42	Cu > Zn > Cd, 16,8 > 11,0 > 10,8	Cu > Cd > Zn, 9,7 > 6,1 > 5,9
4,46	Cu > Zn > Cd, 13,9 > 6,4 > 3,7	Cu > Zn > Cd, 7,9 > 3,8 > 2,1
4,50	Cu > Cd > Zn, 10,7 > 6,4 > 1,8	Cu > Cd > Zn, 6,1 > 3,6 > 1,0
4,48	Cu > Cd > Zn, 12,3 > 11,7 > 3,4	Cu > Cd > Zn, 7,0 > 6,5 > 2,2

Os resultados mostraram que CAU400 tem, em pH = 4,42, num efluente industrial sintético, os melhores resultados de capacidade adsortiva (q ($\mu\text{mol/g}$)) e de eficiência de remoção (ER(%)): **Cd** (10,8 $\mu\text{mol/g}$ ou 1,2 mg/g) < **Zn** (11,0 $\mu\text{mol/g}$ ou 0,7 mg/g) < **Cu** (16,8 $\mu\text{mol/g}$ ou 1,1 mg/g) e **Zn** (5,9%) < **Cd** (6,1%) < **Cu** (9,7%). Estes baixos valores obtidos (q ($\mu\text{mol/g}$) e ER(%)) mostraram a inexistência de um inchamento substancial [145, 148] que favoreceram o acesso aos sítios ativos $\equiv\text{Al} - \text{OH}$ (para captura dos metais pesados via formação de complexos) e $\equiv\text{Si} - \text{OH}$ (para captura dos metais pesados via troca catiônica). Pode-se dizer, portanto, que o CAU400 retém uma capacidade efetiva de captura (q ($\mu\text{g/g}$)) e uma eficiência de remoção (ER(%)) dos metais Cd, Cu e Zn, juntos, inexpressivas, respectivamente, $\approx 3,0$ mg/g e $\approx 7,0\%$, em pH = 4,42. Significa que 10 g de CAU400 foram capazes de adsorver somente 30 mg de Cd+Cu+Zn, totalizando cerca de 386 μmol de Cd+Cu+Zn dos 5.420 μmol existentes. Conforme mostrado a Tabela 6.3.2.9, este valor de capacidade adsortiva de CAU400 é até superior aos valores reportados.

ALUMINA: ALU01, ALU02, ALU03 E ALU04

Conforme caracterização, **ALU01** a **ALU03** foram constituídas, predominantemente, da fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, com raias difusas características de um material amorfo, sem poros e canais na estrutura de rede da fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, com uma estrutu-

ra de microporos entre partículas fechada (veja representação fractal na Figura 6.1.17), com teores desprezíveis de Cd, Cu e Zn e com um teor pequeno de Na somente em ALU01 (inferido da análise DRX). **ALU04** diferiu na fase predominante remanescente, a bohemita, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, bem cristalizada, com uma molécula de água na sua estrutura. De acordo com os valores de superfície específica medidos, a maior rede de microporos entre partículas, existente nos quatro tipos de alumina, que pode favorecer uma maior adsorção dos metais pesados, obedece a seguinte ordem decrescente:

$$\text{ALU01 (274 m}^2\text{/g)} > \text{ALU04 (247 m}^2\text{/g)} \geq \text{ALU03 (242 m}^2\text{/g)} > \text{ALU02 (232 m}^2\text{/g)}.$$

Tabela 6.3.2.9 - Comparação de resultados da capacidade efetiva (**q**) de adsorção de metais pesados reportados em relação a CAU400.

Fonte	CAU400		$C_i(\mu\text{mol/l})$	$q(\mu\text{mol/g})$		
	Tipo**	S/L*(g/l)		Cd	Cu	Zn
Ref.[146]	1	10	-	-	173	-
Ref.[147]	1	100	3.000	6,0	8,4	-
Nossa (multi)	2 \equiv CAU400	10	5.420	10,7	16,8	11,0

*S/L: razão sólido/líquido; ** 1: caulim comercial; 2: CAU400.

Tabela 6.3.2.10 a Tabela 6.3.2.17 resumiram, respectivamente, as condições de execução dos testes de adsorção realizados em ALU01, ALU02, ALU03 e ALU04 e os valores encontrados para a capacidade adsorptiva efetiva, **q** ($\mu\text{g/g}$), e a eficiência de remoção, **ER**(%), individual e total dos cátions Cd, Cu e Zn, sempre mantendo uma **razão sólido/líquido (S/L)** igual a 10 g/l.

Conforme mostrado na Tabela 6.3.2.10 e na Tabela 6.3.2.16, realizam-se, para cada solução de metal pesado, dois testes com duplicata, totalizando oito testes de adsorção nas aluminas ALU01 e ALU04. Usando apenas a Solução F, realizou-se somente dois testes para ALU02 e ALU03 (Tabela 6.3.2.12 e Tabela 6.3.2.14). Pode-se observar que a adição das aluminas, às soluções F e G, causa um aumento do pH da mistura para um valor entre 5 e 6 (ALU02, ALU03 e ALU04) e entre 6 e 7 (ALU01). Neste caso, os aumentos do valor pH podem estar associados a uma maior peptização da alumina (caso de ALU02 a ALU04) e/ou à presença do metal Na (caso de ALU01, conforme indica análise DRX, identifican-

Tabela 6.3.2.10 - Resultados da análise ICP/AES dos testes de adsorção em ALU01.

Teste	Variáveis		ALU01					
	M(g)	pH	C _i (mg/l)			C _f (mg/l)		
			Cd	Cu	Zn	Cd	Cu	Zn
1	1,0054	4,23	221,43	122,63	132,70	193	91	112
2	1,0060	4,25	221,43	122,63	132,70	195	90	113
3	1,0066	4,30	221,43	122,63	132,70	213	83	125
4	1,0085	4,28	221,43	122,63	132,70	207	85	120
Solução G; V = 0,1 l; T = 25 °C; t = 24 h.								
5	1,0061	4,70	201,20	111,83	122,24	173	55	104
6	1,0093	4,65	201,20	111,83	122,24	178	68	108
7	1,0028	4,63	201,20	111,83	122,24	182	66	108
8	1,0028	4,64	201,20	111,83	122,24	188	65	112
Solução F; V = 0,1 l; T = 25 °C; t = 24 h.								

Tabela 6.3.2.11 - Resultados da capacidade efetiva (q) de adsorção e da eficiência de remoção (ER) de metais pesados em ALU01.

Teste	ALU01							
	q (mg/g)				ER (%)			
	Cd	Cu	Zn	Cd+Cu+Zn	Cd	Cu	Zn	Cd+Cu+Zn
1	2,83	3,15	2,06	8,03	12,8	25,8	15,6	16,9
2	2,63	3,24	1,96	7,83	11,9	26,6	14,8	16,5
3	0,84	3,94	0,76	5,54	3,8	32,3	5,8	11,7
4	1,43	3,73	1,26	6,42	6,5	30,7	9,6	13,6
Solução G; V = 0,1 l; T = 25 °C; t = 24 h.								
5	2,80	5,65	1,81	10,26	14,0	50,8	14,9	23,7
6	2,30	4,34	1,41	8,05	11,5	39,2	11,6	18,7
7	1,91	4,57	1,42	7,90	9,5	41,0	11,6	18,2
8	1,32	4,67	1,02	7,01	6,6	41,9	8,4	16,1
Solução F; V = 0,1 L; T = 25 °C; t = 24 h.								

do traços de Na₂O.11Al₂O₃).

Realizou-se a adsorção com a solução G, a qual contém quantidades aproximadamente equimolares só de Cd, Cu e Zn, respectivamente, 1.970 µmol/l, 1.930 µmol/l e 2.030 µmol/l (num total de 5.930 µmol/l), quantidades estas acrescentadas com uma quantidade de Na não determinada (somente em ALU01). O aumento de pH demandou ajustar o seu valor para cerca de 4,5, como programado, com gotas de ácido nítrico, mesmo correndo o risco de aumentar a solubiliza-

Tabela 6.3.2.12 - Resultados da análise ICP/AES dos testes de adsorção em ALU02.

Teste	Variáveis		ALU02					
	M(g)	pH	C _i (mg/l)			C _f (mg/l)		
			Cd	Cu	Zn	Cd	Cu	Zn
-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-
Solução G; V = 0,1 l; T = 25 °C; t = 24 h.								
-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-
7	1,0087	4,58	201,20	111,83	122,24	198	82	116
8	1,0094	4,64	201,20	111,83	122,24	199	81	116
Solução F; V = 0,1 l; T = 25 °C; t = 24 h.								

Tabela 6.3.2.13 - Resultados da capacidade efetiva (q) de adsorção e da eficiência de remoção (ER) de metais pesados em ALU02.

Teste	ALU02							
	q (mg/g)				ER (%)			
	Cd	Cu	Zn	Cd+Cu+Zn	Cd	Cu	Zn	Cd+Cu+Zn
-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-
Solução G; V = 0,1 l; T = 25 °C; t = 24 h.								
-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-
7	0,32	2,96	0,62	3,90	1,6	26,7	5,1	9,0
8	0,22	3,07	0,62	3,91	1,1	27,6	5,1	9,0
Solução F; V = 0,1 L; T = 25 °C; t = 24 h.								

ção da alumina. Em princípio, portanto, teríamos maior presença de Al³⁺ competindo com Cd²⁺, Cu²⁺ e Zn²⁺ e/ou precipitando e obstruindo os microporos entre partículas, o que poderia inibir maior adsorção de Cd, Cu e Zn. Como mostrado na Tabela 6.3.2.11 e na Tabela 6.3.2.17, em pH mais ácido, ALU01 e ALU04 adsorvem, praticamente, a mesma quantidade dos três metais, Cd, Cu e Zn, adsorvida em CAU400 (com pequena rede microporosa mas com dois tipos de sítios ativos, ≡Al – OH e ≡Si – OH), apesar de possuírem uma rede microporosa maior (com a-

Tabela 6.3.2.14 - Resultados da análise ICP/AES dos testes de adsorção em ALU03.

Teste	Variáveis		ALU03					
	M(g)	pH	C _i (mg/l)			C _f (mg/l)		
			Cd	Cu	Zn	Cd	Cu	Zn
-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-
7	1,0032	4,66	201,20	111,83	122,24	198	82	115
8	1,0023	4,61	201,20	111,83	122,24	196	85	115

Solução F; V = 0,1 l; T = 25 °C; t = 24 h.

Tabela 6.3.2.15 - Resultados da capacidade efetiva (q) de adsorção e da eficiência de remoção (ER) de metais pesados em ALU03.

Teste	ALU03							
	q (mg/g)				ER (%)			
	Cd	Cu	Zn	Cd+Cu+Zn	Cd	Cu	Zn	Cd+Cu+Zn
-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-
7	0,32	2,97	0,72	4,01	1,6	26,7	5,9	9,3
8	0,52	2,68	0,72	3,92	2,6	24,0	5,9	9,0

Solução F; V = 0,1 L; T = 25 °C; t = 24 h.

penas um tipo de sítio ativo, ≡Al – OH). Em ALU04, temos as condições de pH (com valor flutuante e muito próximo de 4,0) nas quais existe uma grande chance da maioria absoluta dos três metais existirem como Cd²⁺, Cu²⁺ e Zn²⁺ [22]. Assim sendo, Cd, Cu e Zn teriam igual e maior acesso aos microporos de ALU04. Este fato deveria favorecer maior adsorção em ALU04 do que em ALU01, que apresenta pH um pouco mais básico. No entanto, verifica-se o contrário, com ALU01 adsorvendo mais Cu, mantendo, no entanto, a mesma ordem de grandeza de ad-

Tabela 6.3.2.16 - Resultados da análise ICP/AES dos testes de adsorção em ALU04.

Teste	Variáveis		ALU04					
	M(g)	pH	C _i (mg/l)			C _f (mg/l)		
			Cd	Cu	Zn	Cd	Cu	Zn
1	1,0042	3,92	221,43	122,63	132,70	193	97	112
2	1,0054	3,91	221,43	122,63	132,70	193	96	112
3	1,0021	4,24	221,43	122,63	132,70	215	92	127
4	1,0094	4,25	221,43	122,63	132,70	217	83	126
Solução G; V = 0,1 l; T = 25 °C; t = 24 h.								
5	1,0015	4,70	201,20	111,83	122,24	174	71	108
6	1,0072	4,46	201,20	111,83	122,24	198	75	117
7	1,0087	4,58	201,20	111,83	122,24	181	84	113
8	1,0094	4,64	201,20	111,83	122,24	176	77	111
Solução F; V = 0,1 l; T = 25 °C; t = 24 h.								

Tabela 6.3.2.17 - Resultados da capacidade efetiva (q) de adsorção e da eficiência de remoção (ER) de metais pesados em ALU04.

Teste	ALU04							
	q (mg/g)				ER (%)			
	Cd	Cu	Zn	Cd+Cu+Zn	Cd	Cu	Zn	Cd+Cu+Zn
1	2,83	2,55	2,06	7,44	12,8	20,9	15,6	15,7
2	2,83	2,65	2,06	7,54	12,8	21,7	15,6	15,9
3	0,64	3,06	0,57	4,27	2,9	25,0	4,3	9,0
4	0,44	3,93	0,66	5,03	2,0	32,3	5,0	10,6
Solução G; V = 0,1 l; T = 25 °C; t = 24 h.								
5	2,72	4,08	1,42	8,22	13,5	36,5	11,6	18,9
6	0,32	3,66	0,52	4,50	1,6	32,9	4,3	10,4
7	2,00	2,76	0,92	5,68	10,0	24,9	7,6	13,2
8	2,50	3,45	1,11	7,06	12,5	31,1	9,2	16,4
Solução F; V = 0,1 L; T = 25 °C; t = 24 h.								

sorção de Cd e Zn. Nota-se, portanto, uma estreita relação entre valor pH e acessibilidade dos sítios ativos ($\equiv\text{Al} - \text{OH}$). Em um valor pH mais básico, os valores de capacidade adsorptiva de Cd e Zn decrescem, mas são sempre maiores em ALU01, a qual possui uma estrutura de poros maior e mais aberta. Já a capacidade adsorptiva do Cu aumenta nas duas aluminas. Estas duas aluminas possuem, no entanto, a mesma ordem de seletividade pelos três metais, conforme mostra as relações entre q ($\mu\text{mol/g}$) e ER(%) abaixo:

pH	q (µmol/g)/ALU01	ER(%) /ALU01
4,23	Cu > Zn > Cd, 49,6 > 31,5 > 25,0	Cu > Zn > Cd, 25,8 > 15,6 > 12,8
4,25	Cu > Zn > Cd, 51,0 > 30,0 > 23,0	Cu > Zn > Cd, 26,6 > 14,8 > 11,9
4,30	Cu > Zn > Cd, 62,0 > 11,6 > 7,5	Cu > Zn > Cd, 32,3 > 5,8 > 3,8
4,28	Cu > Zn > Cd, 58,7 > 19,3 > 12,7	Cu > Zn > Cd, 30,7 > 9,6 > 6,5
pH	q (µmol/g)/ALU04	ER(%) /ALU04
3,92	Cu > Zn > Cd, 40,1 > 31,5 > 25,2	Cu > Zn > Cd, 20,9 > 15,6 > 12,8
3,91	Cu > Zn > Cd, 41,7 > 31,5 > 25,2	Cu > Zn > Cd, 21,7 > 15,6 > 12,8
4,24	Cu > Zn > Cd, 48,2 > 8,7 > 5,7	Cu > Zn > Cd, 25,0 > 4,3 > 2,9
4,25	Cu > Zn > Cd, 61,9 > 10,1 > 3,9	Cu > Zn > Cd, 32,3 > 5,0 > 2,0

Podemos ver por essas relações que uma condição mais básica privilegia a adsorção do elemento mais reativo, no caso o Cu, bem de acordo com a já discutida ordem crescente de afinidade: H^+ , $1 < Na^+$, $22,99 < K^+$, $39,10 < Mg^{2+}$, $24,31 < Ca^{2+}$, $40,08 < Zn^{2+}$, $65,37 < Cd^{2+}$, $112,40 < Cu^{2+}$, $63,54$. Temos, também no caso de ALU01 e ALU04, uma ordem coincidente das relações entre os valores de q (µmol/g) e ER(%) dos elementos Cd, Cu e Zn, a qual acontece quando a condição de pH é muito mais ácida (como verificado nos testes de adsorção com BIOL) do que básica. Os resultados mostram, também, que pequenos aumentos do valor pH já propiciam a existência de complexos de Cd e Zn com raios de hidratação suficientemente grandes para uma rede microporosa fechada como a rede destas aluminas, dificultando suas penetrações e capturas nos sítios ativos ($\equiv Al - OH$). É importante chamar a atenção que ALU01 e ALU04 atinge aqui, sem uma força iônica substancial e em pH mais ácido, seus maiores valores de capacidade adsorptiva (µmol/g) e eficiência de remoção (ER(%)), respectivamente: **Cu**, $49,6 \mu\text{mol/g} > \text{Zn}$, $31,5 \mu\text{mol/g} > \text{Cd}$, $25,0 \mu\text{mol/g}$, totalizando $106,1 \mu\text{mol/g}$ ou $8,03 \text{ mg/g}$ e **Cu**, $25,8 \% > \text{Zn}$, $16,9 \% > \text{Cd}$, $15,6 \%$, totalizando $16,9 \%$ e **Cu**, $41,7 \mu\text{mol/g} > \text{Zn}$, $31,5 \mu\text{mol/g} > \text{Cd}$, $25,2 \mu\text{mol/g}$, totalizando $98,4 \mu\text{mol/g}$ ou $7,54 \text{ mg/g}$ e **Cu**, $21,7 \% > \text{Zn}$, $15,6 \% > \text{Cd}$, $12,8 \%$, totalizando $15,9 \%$.

Realizamos a adsorção com a solução de um efluente industrial sintético (Solução F), a qual contém quantidades aproximadamente equimolares de Cd, Cu

e Zn, respectivamente, 1.790 $\mu\text{mol/l}$, 1.760 $\mu\text{mol/l}$ e 1.870 $\mu\text{mol/l}$ (num total de 5.420 $\mu\text{mol/l}$), acrescidas de Na^+ (1.300 $\mu\text{mol/l}$), Ca^{2+} (12.100 $\mu\text{mol/l}$), Mg^{2+} (3.900 $\mu\text{mol/l}$) e Al^{3+} (70 $\mu\text{mol/l}$). Quando adicionamos as aluminas estudadas, individualmente, à solução F, observamos o já referido aumento de pH. Temos, portanto, as situações: - um aumento da força iônica (maiores concentrações de Na, Ca e Mg); - uma estrutura de microporos fechada bem parecida entre os quatro tipos de alumina; e - ajuste do valor pH para cerca de 4,5 ou superior. Nestas condições, podemos observar um aumento substancial da adsorção dos metais pesados Cd, Cu e Zn, conforme mostram os resultados de q ($\mu\text{g/g}$) e de ER(%) (Tabela 6.3.2.11, Tabela 6.3.2.13, Tabela 6.3.2.15 e Tabela 6.3.2.17), em aparente contradição com a esperada maior competição dos cátions metálicos leves em maior concentração, Ca^{2+} , Mg^{2+} e Na^+ , com os cátions dos metais pesados Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} , pelos mesmos sítios ativos, $\equiv\text{Al} - \text{OH}$. Aparentemente, o que está acontecendo é uma maior ionização das hidroxilas nos sítios ativos [32], levando, inicialmente, a uma adsorção preferencial (em função da maior reatividade química) de Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} e, posteriormente, a uma adsorção preferencial (em obediência à regra de afinidade, pela qual teríamos a seguinte ordem crescente de afinidade: H^+ , $1 < \text{Na}^+$, $22,99 < \text{K}^+$, $39,10 < \text{Mg}^{2+}$, $24,31 < \text{Ca}^{2+}$, $40,08 < \text{Zn}^{2+}$, $65,37 < \text{Cd}^{2+}$, $112,40 < \text{Cu}^{2+}$, $63,54$) e parcial dos cátions Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} , a qual dependerá, adicionalmente, da acessibilidade dos sítios ativos, limitada pelo tamanho dos poros das aluminas e pelo raio de hidratação destes cátions (R_{Cu} , $4,19 \text{ \AA} < R_{\text{Zn}}$, $4,3 \text{ \AA} < R_{\text{Cd}}$, $5,5 \text{ \AA}$ [13, 24, 27, 32, 34]). As quatro aluminas continuam a ter maior afinidade pelo Cu, independente do valor pH usado e da força iônica presente. A adsorção de Cd e Zn nelas, no entanto, continua a depender da estrutura de poros e se o pH é mais ácido ou mais básico, mas, agora, sendo mais fortemente afetada pela força iônica da solução. As relações entre q ($\mu\text{mol/g}$) e ER(%) são as seguintes:

pH	q ($\mu\text{mol/g}$)ALU01	ER(%)
4,70	Cu > Zn > Cd, 88,9 > 27,7 > 24,9	Cu > Zn > Cd, 50,8 > 14,9 > 14,0
4,65	Cu > Zn > Cd, 68,3 > 21,6 > 20,5	Cu > Zn > Cd, 39,2 > 11,6 > 11,5

RESULTADOS EXPERIMENTAIS: Determinação do Comportamento Cinético e de Equilíbrio na Adsorção de Metais Pesados nos Adsorventes Livres e Imobilizados

4,63 Cu > Zn > Cd, 71,9 > 21,7 > 17,0 Cu > Zn > Cd, 41,0 > 11,6 > 9,5

4,64 Cu > Zn > Cd, 73,5 > 15,6 > 11,7 Cu > Zn > Cd, 41,9 > 8,4 > 6,6

PH q (µmol/g)ALU02 ER(%)

4,68 Cu > Zn > Cd, 46,6 > 9,5 > 2,8 Cu > Zn > Cd, 26,7 > 5,1 > 1,6

4,72 Cu > Zn > Cd, 48,3 > 9,5 > 2,0 Cu > Zn > Cd, 27,6 > 5,1 > 1,1

PH q (µmol/g)ALU03 ER(%)

4,66 Cu > Zn > Cd, 46,7 > 11,0 > 2,8 Cu > Zn > Cd, 26,7 > 5,9 > 1,6

4,61 Cu > Zn > Cd, 42,2 > 11,0 > 4,6 Cu > Zn > Cd, 24,0 > 5,9 > 2,6

PH q (µmol/g)ALU04 ER(%)

4,70 Cu > Cd > Zn, 64,2 > 24,2 > 21,7 Cu > Cd > Zn, 36,5 > 13,5 > 11,6

4,46 Cu > Zn > Cd, 57,6 > 8,0 > 2,8 Cu > Zn > Cd, 32,9 > 4,3 > 1,6

4,58 Cu > Cd > Zn, 43,4 > 17,8 > 14,1 Cu > Cd > Zn, 24,9 > 10,0 > 7,6

4,64 Cu > Cd > Zn, 54,3 > 22,2 > 17,0 Cu > Cd > Zn, 31,1 > 12,5 > 9,2

De acordo com os nossos resultados, ALU01 é o nosso melhor adsorvente para tratar um efluente industrial sintético. Ela apresenta, em pH = 4,70, os melhores resultados de capacidade adsortiva (q (µmol/g)) e de eficiência de remoção (ER(%)): **Cd** (24,9 µmol/g ou 2,80 mg/g) < **Zn** (27,7 µmol/g ou 1,81 mg/g) < **Cu** (88,9 µmol/g ou 5,65 mg/g) e **Cd** (14,0%) < **Zn** (14,9%) < **Cu** (50,8%). Estes baixos valores obtidos (q (µmol/g) e ER(%)) mostram a inexistência de um inchamento substancial [143] que favoreça o acesso dos cátions Cd²⁺, Cu²⁺ e Zn²⁺ aos sítios ativos ≡Al – OH, viabilizando suas capturas via formação de complexos. Podemos dizer que nossa ALU01 retém uma capacidade efetiva de captura (q (mg/g)) e uma eficiência de remoção (ER(%)) dos metais Cd, Cu e Zn, juntos, relativamente pequena, respectivamente, ≈10 mg/g e ≈24%, em pH = 4,70. Significa que 10 g de ALU01 foram capazes de adsorver cerca de 100 mg de Cd+Cu+Zn, totalizando aproximadamente 1.415 µmol de Cd+Cu+Zn dos 5.420 µmol existentes.

Em resumo, podemos dizer que nossa melhor matriz cerâmica é a zeólita 4A e é com ela, modificada previamente ou não para zeólita 5A, que devemos associar a biomassa *Sargassum sp.* e uma alumina do tipo ALU01 e imobilizar no formato de esferas. Ao contrário do caulim, estes três outros materiais adsorvem melhor os metais pesados Cd, Cu e Zn, contidos em um efluente industrial sintético, em pH >> 4,5. Nestas condições, estes adsorventes não imobilizados, exceto o caulim, apresentam os seguintes valores máximos de capacidade adsortiva (q ($\mu\text{mol/g}$)) e de eficiência de remoção (ER(%)):

- **Zeólita 4A/5A:** **Cu** (174 $\mu\text{mol/g}$ ou 11,04 mg/g) < **Cd** (176 $\mu\text{mol/g}$ ou 19,75 mg/g) < **Zn** (179 $\mu\text{mol/g}$ ou 11,67 mg/g) e **Zn** (96,06%) < **Cd** (99,06%) < **Cu** (99,55%), sendo que 10 g desta zeólita adsorvem cerca de 425 mg de Cd+Cu+Zn em **pH = 4,56**, totalizando aproximadamente 5.290 μmol de Cd+Cu+Zn;
- **Sargassum sp.:** **Zn** (66 $\mu\text{mol/g}$ ou 4,29 mg/g) < **Cd** (97 $\mu\text{mol/g}$ ou 10,93 mg/g) < **Cu** (153 $\mu\text{mol/g}$ ou 9,70 mg/g) e **Zn** (35%) < **Cd** (55%) < **Cu** (87%), sendo que 10 g desta biomassa adsorvem cerca de 249 mg de Cd+Cu+Zn em **pH = 4,69**, totalizando aproximadamente 3.160 μmol de Cd+Cu+Zn;
- **Alumina (ALU01):** **Cd** (24,9 $\mu\text{mol/g}$ ou 2,80 mg/g) < **Zn** (27,7 $\mu\text{mol/g}$ ou 1,81 mg/g) < **Cu** (88,9 $\mu\text{mol/g}$ ou 5,65 mg/g) e **Cd** (14,0%) < **Zn** (14,9%) < **Cu** (50,8%), sendo que 10 g desta alumina adsorvem cerca de 103 mg de Cd+Cu+Zn em **pH = 4,70**, totalizando aproximadamente 1.415 μmol de Cd+Cu+Zn; e
- **Caulim (CAU400):** **Cd** (10,8 $\mu\text{mol/g}$ ou 1,21 mg/g) < **Zn** (11,0 $\mu\text{mol/g}$ ou 0,72 mg/g) < **Cu** (16,8 $\mu\text{mol/g}$ ou 1,07 mg/g) e **Zn** (5,9%) < **Cd** (6,1%) < **Cu** (9,7%), sendo que 10 g deste caulim adsorvem cerca de 30 mg de Cd+Cu+Zn em **pH = 4,42**, totalizando aproximadamente 386 μmol de Cd+Cu+Zn.

O resultado da inexpressiva capacidade adsortiva do caulim serve para demonstrar, sem sombra de dúvidas, a existência de uma estrutura de poros totalmente

aberta na zeólita 4A, que permite atingir, praticamente, todos os seus sítios ativos. É importante, também, chamar a atenção para a, comparativamente à biomassa e à zeólita 4A, menor capacidade adsorptiva da alumina, já que ela, na forma de um gel, cobrirá e colará as partículas de zeólita 4A e da biomassa (veja Figura 6.2.21), diminuindo o acesso aos sítios ativos da zeólita 4A e/ou da biomassa *Sargassum sp.* e, portanto, diminuindo a capacidade adsorptiva da esfera adsorvente resultante.

6.3.3 Determinação da melhor esfera adsorvente com teores crescentes da biomassa *Sargassum sp.*

ESFERAS ADSORVENTES DE CAULIM

Conforme caracterizamos, as esferas de caulim (**ESFCAU400**) contêm: 14,0% de Al_2O_3 , 78,6% de **CAU400** e 7,4% de PVA. Significa que teremos 1,4 g de nanopartículas de Al_2O_3 ², 7,9 g de partículas de CAU400 e 0,7 g de PVA no tratamento de um litro de efluente industrial, usando uma razão sólido/líquido de 10 g/l. A agregação e colagem das partículas de CAU400 deixam poros e canais (420 Å a 1.700 Å), grandes o suficiente para sorver adequadamente a solução contendo os metais pesados até o interior da esfera. As esferas com (**ESFCAU400E**) e sem (**ESFCAU400**) envelhecimento possuem uma superfície específica igual a, respectivamente, 68 m²/g e 44 m²/g. O envelhecimento das esferas é responsável por rehidratar as nanopartículas de alumina, aumentando sua característica de cola, e por diminuir ou eliminar a película de PVA que envolve as partículas de CAU400 e as nanopartículas de alumina (veja Figura 6.2.21). As nanopartículas de alumina podem estar obstruindo a estrutura de poros das partículas de CAU400, diminuindo a capacidade adsorptiva delas.

² Lembre-se que estas nanopartículas de alumina não foram induzidas a um crescimento substancial a uma temperatura de apenas 60 °C (veja seu amorfismo na Figura 6.2.2 (b)), por ocasião da secagem das esferas. Logo, estas nanopartículas mantêm uma elevada capacidade de rehidração e é de se supor que elas preservam um arranjo fractal (veja Figura 6.1.17) com uma estrutura de poros essencialmente aberta, o que favorece o acesso aos seus próprios sítios ativos, ≡Al – OH, bem como aos sítios ativos das partículas de CAU400.

Tabela 6.3.3.1 e Tabela 6.3.3.2 resumem, respectivamente, as condições de execução dos testes de adsorção realizados em ESFCAU400 e em ESFCAU400E e os valores encontrados para a capacidade adsortiva efetiva, q ($\mu\text{g/g}$), e a eficiência de remoção, $ER(\%)$, individual e total dos cátions Cd, Cu e Zn, sempre mantendo uma **razão sólido/líquido (S/L)** igual a 10 g/l.

Tabela 6.3.3.1 - Resultados da análise ICP/AES dos testes de adsorção em ESFCAU400 (T1, T2, T5 e T6) e em ESFCAU400E (T3, T4, T7 e T8).

Teste	Variáveis		ESFCAU400/ESFCAU400E					
	M(g)	pH	C_i (mg/l)			C_f (mg/l)		
			Cd	Cu	Zn	Cd	Cu	Zn
T1	1,0007	4,62	221,43	122,63	132,70	199	84	113
T2	1,0007	4,57	221,43	122,63	132,70	206	85	115
T3	1,0116	4,73	221,43	122,63	132,70	184	67	111
T4	1,0024	4,76	221,43	122,63	132,70	185	68	112
Solução G; V = 0,1 l; T = 25 °C; t = 24 h.								
T5	1,0133	4,82	201,20	111,83	122,24	191	66	99
T6	1,0078	4,77	201,20	111,83	122,24	179	67	98
T7	-	-	201,20	111,83	122,24	-	-	-
T8	-	-	201,20	111,83	122,24	-	-	-
Solução F; V = 0,1 l; T = 25 °C; t = 24 h.								

Tabela 6.3.3.2 - Resultados da capacidade efetiva (q) de adsorção e da eficiência de remoção (ER) de metais pesados em ESFCAU400 (T1, T2, T5 e T6) e ESFCAU400E (T3, T4, T7 e T8).

Teste	ESFCAU400/ESFCAU400E							
	q (mg/g)				ER (%)			
	Cd	Cu	Zn	Cd+Cu+Zn	Cd	Cu	Zn	Cd+Cu+Zn
T1	2,24	3,86	1,97	8,07	10,1	31,5	14,8	16,9
T2	1,54	3,76	1,77	7,07	7,0	30,7	13,3	14,8
T3	3,70	5,50	2,15	11,35	16,9	45,4	16,4	24,1
T4	3,63	5,45	2,07	11,15	16,5	44,5	15,6	23,4
Solução G; V = 0,1 l; T = 25 °C; t = 24 h.								
T5	1,01	4,52	2,29	7,82	5,1	41,0	19,0	18,2
T6	2,20	4,45	2,41	9,06	11,0	40,1	19,8	21,0
T7	-	-	-	-	-	-	-	-
T8	-	-	-	-	-	-	-	-
Solução F; V = 0,1 L; T = 25 °C; t = 24 h.								

Conforme mostra a Tabela 6.3.3.1, usamos as soluções F e G para reali-

zar testes de adsorção em ESFCAU400 e em ESFCAU400E. Pudemos observar que a adição das esferas, às soluções F e G, causa um aumento do pH da mistura para um valor entre 5 e 6. Este aumento está associado à presença do metal Na no caulim (60 $\mu\text{mol/g}$, veja Tabela 6.1.1) e/ou à peptização parcial das nanopartículas de alumina.

Realizamos a adsorção com a solução G, a qual contém quantidades aproximadamente equimolares só de Cd, Cu e Zn, respectivamente, 1.970 $\mu\text{mol/l}$, 1.930 $\mu\text{mol/l}$ e 2.030 $\mu\text{mol/l}$ (num total de 5.930 $\mu\text{mol/l}$), quantidades estas acrescidas com 474 $\mu\text{mol/l}$ de Na proveniente de CAU400 (60 $\mu\text{mol/g}$). Devemos ter em mente que o Na, em meio aquoso, forma um aqua-íon, resultando na formação do NaOH, o qual explica bem o aumento do valor pH observado e medido [274], assim que adiciona as esferas à solução G. Este aumento de pH demandou ajustar o seu valor para cerca de 4,5, como programado, com gotas de ácido nítrico, mesmo correndo o risco de parte da alumina vir a ser solubilizada. Ao neutralizar o NaOH estamos gerando o sal dissociado ($\text{Na}^+ + \text{NO}_3^-$) mais água, tendo, pois, uma situação de competição do Na^+ com Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} . Como mostra a Tabela 6.3.3.2, confirmamos a tendência de maior adsorção dos metais pesados em valores pH mais básicos, em função do aumento das cargas negativas na superfície das nanopartículas de alumina [32] e das partículas de CAU400 [21]. Note que a capacidade adsortiva dos três metais nas esferas envelhecidas (ESFCAU400E) é significativamente superior, confirmando a obstrução que a película de PVA promove na rede de poros das partículas de CAU400 e das nanopartículas de alumina. Nas condições básicas em que trabalhamos, o aumento significativo da capacidade adsortiva não pode ser atribuído às partículas de CAU400, já que elas possuem uma estrutura de poros bem mais fechada, podendo estar seus poros obstruídos pelas partículas de alumina; ele deve ser atribuído à diminuição do tamanho das partículas de alumina, gerando nanopartículas de alumina com uma estrutura de poros bem mais aberta. Como demonstramos no item 6.3.2, as partículas de CAU400 não imobilizadas adsorvem bem os três metais, Cd, Cu e Zn, somente em pH ácido (pH = 4,13), onde 10 g destas partículas foram capazes de adsorver 947 μmol , equivalendo a 76 mg de Cd+Cu+Zn (veja Tabela 6.3.2.8).

Nossas esferas de caulim, ao contrário, com e sem envelhecimento, num meio básico (pH = 4,76), adsorve substancialmente mais do que o faz as partículas de CAU400 não imobilizadas, com 10 g destas esferas (7,9 g de CAU400 e 1,4 g de alumina) sendo capazes de adsorver 1500 μmol , equivalendo a 112 mg de Cd+Cu+Zn. Este aumento substancial é atribuído: - à diminuição do tamanho das partículas de alumina; - à maior ionização destas partículas de alumina em pH mais básico; e - a uma rede porosa mais aberta das partículas de alumina, aumentando a acessibilidade dos seus sítios ativos.

A adsorção em ESFCAU400 e em ESFCAU400E assume um comportamento parecido com aquele observado em CAU400 e em ALU01: os maiores valores de q (mg/g), para um determinado metal, resultam em maiores valores de ER(%), conforme revelam as seguintes relações:

pH	q ($\mu\text{mol/g}$)	ER(%)
4,62	Cu > Zn > Cd, 60,7 > 30,1 > 19,9	Cu > Zn > Cd, 16,0 > 14,8 > 14,6
4,57	Cu > Zn > Cd, 59,2 > 27,1 > 13,7	Cu > Zn > Cd, 16,8 > 15,6 > 15,5
4,73	Cu > Cd \geq Zn, 86,6 > 32,9 \geq 32,9	Cu > Cd > Zn, 5,41 > 2,00 > 0,53
4,76	Cu > Cd \geq Zn, 85,8 > 32,3 \geq 31,7	Cu > Cd > Zn, 6,22 > 4,25 > 1,28

Essas relações mostram uma condição pH mais básica, onde os complexos hidratados de Cd, Cu e Zn passam a existir com diâmetros diferenciados e, possivelmente, maiores. No entanto, a existência de uma estrutura de poros maior e mais aberta compensa este possível aumento do diâmetro dos complexos, levando a um aumento da capacidade de adsorção, particularmente em ESFCAU400E. Este aumento da acessibilidade dos cátions metálicos aos sítios ativos, particularmente aos sítios ativos das nanopartículas de alumina, $\equiv\text{Al} - \text{OH}$, privilegia a adsorção do elemento mais reativo, no caso o Cu, bem de acordo com a já discutida ordem crescente de afinidade (H^+ , 1 < Na^+ , 22,99 < K^+ , 39,10 < Mg^{2+} , 24,31 < Ca^{2+} , 40,08 < Zn^{2+} , 65,37 < Cd^{2+} , 112,40 < Cu^{2+} , 63,54) e/ou do elemento que tenha o menor raio de hidratação (R_{Cu} , 4,19 Å < R_{Zn} , 4,3 Å < R_{Cd} , 5,5 Å [13, 24, 27, 32, 34]) e/ou do elemento que possa diminuí-lo, por possuir a menor energia de hidratação (Cd, $-1.800 \text{ kJmol}^{-1}$ < Zn, $-2.046 \text{ kJmol}^{-1}$ < Cu, $-2.100 \text{ kJmol}^{-1}$

[179]). É importante chamar a atenção que ESFCAU400 e ESFCAU400E atingem aqui, sem uma força iônica substancial e em pH básico, seus maiores valores de capacidade adsortiva e de eficiência de remoção dos metais Cd+Cu+Zn.

Realizamos a adsorção com a solução de um efluente industrial sintético (Solução F, somente em ESFCAU400), a qual contém quantidades aproximadamente equimolares de Cd, Cu e Zn, respectivamente, 1.790 $\mu\text{mol/l}$, 1.760 $\mu\text{mol/l}$ e 1.870 $\mu\text{mol/l}$ (num total de 5.420 $\mu\text{mol/l}$, acrescidas de Na^+ (1.774 $\mu\text{mol/l}$ = 1.300 $\mu\text{mol/l}$ + 474 $\mu\text{mol/l}$), Ca^{2+} (12.100 $\mu\text{mol/l}$), Mg^{2+} (3.900 $\mu\text{mol/l}$) e Al^{3+} (70 $\mu\text{mol/l}$). Quando adicionamos ESFCAU400 à solução, observamos o já referido aumento de pH, em função do Na adicionado e/ou da peptização da alumina. Temos, portanto, as situações: - um aumento da força iônica (maiores concentrações de Na, Ca e Mg); - a mesma estrutura de microporos fechada das partículas de CAU400 associada com uma estrutura de microporos aberta das nanopartículas de alumina; e - ajuste do valor pH muito acima de 4,5. Nestas condições, podemos observar um aumento substancial da adsorção dos metais pesados Cd, Cu e Zn, conforme mostram os resultados de q ($\mu\text{g/g}$) e de ER(%), na Tabela 6.3.3.2. Este aumento sugere que um maior acesso dos cátions Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} a sítios ativos e com maior carga negativa da alumina aumenta as concentrações destes metais em torno destes sítios ativos, o que facilita o atendimento das regras de afinidade (H^+ , $1 < \text{Na}^+$, $22,99 < \text{K}^+$, $39,10 < \text{Mg}^{2+}$, $24,31 < \text{Ca}^{2+}$, $40,08 < \text{Zn}^{2+}$, $65,37 < \text{Cd}^{2+}$, $112,40 < \text{Cu}^{2+}$, 63,54). Vemos, portanto, que a força iônica, isto é, a competição dos metais leves, só é mais evidenciada em adsorventes com redes porosas mais fechadas. Em redes porosas mais abertas, a competição entre Cd, Cu e Zn continua a privilegiar o elemento que tenha o menor raio de hidratação (R_{Cu} , $4,19 \text{ \AA} < R_{\text{Zn}}$, $4,3 \text{ \AA} < R_{\text{Cd}}$, $5,5 \text{ \AA}$ [13, 24, 27, 32, 34]) e/ou que possa diminuí-lo, por possuir a menor energia de hidratação (Cd , $-1.800 \text{ kJmol}^{-1} < \text{Zn}$, $-2.046 \text{ kJmol}^{-1} < \text{Cu}$, $-2.100 \text{ kJmol}^{-1}$ [179]), viabilizando o aumento da sua concentração em torno do sítio ativo e, com isto, sua adsorção, conforme mostram as relações entre q ($\mu\text{mol/g}$) e ER(%):

pH	q (μmol/g)	ER(%)
4,82	Cu > Zn > Cd, 71,1 > 35,0 > 9,0	Cu > Cd > Zn, 41,0 > 19,0 > 5,1
4,77	Cu > Zn > Cd, 70,0 > 36,9 > 19,6	Cu > Zn > Cd, 40,1 > 19,8 > 11,0

Essas relações nos mostram que as esferas de caulim (10 g), mesmo sem envelhecimento prévio, adsorvem bem os metais pesados Cd+Cu+Zn com (1.270 μmol, 91 mg, em **pH = 4,77**) e sem (1.100 μmol, 81 mg, em **pH = 4,62**) a presença de uma força iônica, em valores pH bem mais básicos. Devemos lembrar que a capacidade adsortiva das partículas de CAU400, não imobilizadas, na solução F, em pH mais básico (**pH = 4,50**), foi de somente 190 μmol, equivalendo a 15 mg de Cd+Cu+Zn (veja Tabela 6.3.2.8). Logo, a capacidade adsortiva atingida em ESF-CAU400 (1.270 μmol, 91 mg, em pH = 4,77) foi incrementada pela adição de 1,4 g de nanopartículas de alumina, onde 7,9 g de partículas de CAU400 contribuem com 150 μmol (considerando que seus poros não foram obstruídos pela alumina) e 1,4 g de nanopartículas de alumina contribuem com 1.120 μmol. Comparando esta contribuição das nanopartículas de alumina (1.120 μmol, em **pH = 4,77**) com a capacidade adsortiva máxima atingida por 10 g de ALU01 (1.415 μmol, em **pH = 4,70**) temos, aqui, uma dramática demonstração do efeito da diminuição do tamanho das partículas, do aumento da acessibilidade aos sítios ativos (sobretudo quando eliminamos o PVA via tratamento de envelhecimento) e do aumento da ionização dos sítios ativos (via aumento do valor pH) sobre a capacidade adsortiva da alumina.

Esse resultado de ESFCAU400 nos mostra que o processo de imobilização das partículas de CAU400 foi benéfico (com ou sem obstrução dos seus poros), resultando no desenvolvimento de um adsorvente esférico de baixíssimo custo de produção (baixo custo da matéria-prima) e eficiente na captura dos metais pesados presentes num efluente líquido industrial.

ESFERAS ADSORVENTES DE ALUMINA

Conforme caracterizamos, as esferas de alumina (**ESFALU01**) contêm:

12,6% de Al_2O_3 , 81,1% de ALU01 e 6,3% de PVA. Significa que teremos 1,3 g de nanopartículas de Al_2O_3 , 8,1 g de partículas de ALU01 e 0,6 g de PVA no tratamento de um litro de efluente industrial, usando uma razão sólido/líquido de 10 g/l. A agregação e colagem das partículas de ALU01 deixam poros e canais (210 Å a 2.130 Å), grandes o suficiente para sorver adequadamente a solução contendo os metais pesados até o interior da esfera. As esferas com (**ESFALU01E**) e sem (**ESFALU01**) envelhecimento possuem uma superfície específica igual a, respectivamente, 289 m^2/g e 257 m^2/g . O envelhecimento das esferas é responsável por rehidratar as nanopartículas de alumina bem como as partículas de ALU01, aumentando suas características de cola, e por diminuir ou eliminar a película de PVA que envolve as partículas de ALU01 e as nanopartículas de alumina (veja Figura 6.2.21). As nanopartículas de alumina podem estar obstruindo a estrutura de poros das partículas de ALU01, diminuindo a capacidade adsortiva delas.

Tabela 6.3.3.3 e Tabela 6.3.3.4 resumem, respectivamente, as condições de execução dos testes de adsorção realizados em ESFALU01 e em ESFALU01E e os valores encontrados para a capacidade adsortiva efetiva, **q** ($\mu\text{g/g}$), e a eficiência de remoção, **ER**(%), individual e total dos cátions Cd, Cu e Zn, sempre mantendo uma **razão sólido/líquido (S/L)** igual a 10 g/l.

Conforme mostra a Tabela 6.3.3.3, usamos as soluções F e G para realizar testes de adsorção em ESFALU01 e em ESFALU01E. Pudemos observar que a adição das esferas, às soluções F e G, causa um aumento do pH da mistura para um valor entre 6 e 7. Este aumento está associado à presença do metal Na em ALU01 (não quantificado, mas inferido da análise DRX) e/ou à peptização parcial das nanopartículas de alumina e de ALU01.

Realizamos a adsorção com a solução G, a qual contém quantidades aproximadamente equimolares só de Cd, Cu e Zn, respectivamente, 1.970 $\mu\text{mol/l}$, 1.930 $\mu\text{mol/l}$ e 2.030 $\mu\text{mol/l}$ (num total de 5.930 $\mu\text{mol/l}$), quantidades estas acrescidas de Na proveniente de ALU01. Devemos ter em mente que o Na, em meio aquoso, forma um aqua-íon, resultando na formação do NaOH, o qual ajuda a explicar o aumento do valor pH observado e medido [274], assim que adiciona as esferas à solução G. Este aumento de pH demandou ajustar o seu valor para cer-

Tabela 6.3.3.3 - Resultados da análise ICP/AES dos testes de adsorção em ESFALU01 (T1, T2, T5 e T6) e em ESFALU01E (T3, T4, T7 e T8).

Teste	Variáveis		ESFALU01/ESFALU01E					
	M(g)	pH	C _i (mg/l)			C _f (mg/l)		
			Cd	Cu	Zn	Cd	Cu	Zn
T1	1,0086	4,3	221,43	122,63	132,70	184	80	106
T2	1,0104	3,6	221,43	122,63	132,70	184	85	106
T3	1,015	4,3	221,43	122,63	132,70	179	81	105
T4	1,0041	3,3	221,43	122,63	132,70	195	94	113
Solução G; V = 0,1 l; T = 25 °C; t = 24 h.								
T5	1,0174	4,95	201,20	111,83	122,24	166	62	92
T6	1,0136	4,95	201,20	111,83	122,24	168	63	93
T7	1,0277	5,02	201,20	111,83	122,24	171	67	96
T8	1,0193	5,05	201,20	111,83	122,24	173	65	97
Solução F; V = 0,1 l; T = 25 °C; t = 24 h.								

Tabela 6.3.3.4 - Resultados da capacidade efetiva (q) de adsorção e da eficiência de remoção (ER) de metais pesados em ESFALU01 (T1, T2, T5 e T6) e ESFALU01E (T3, T4, T7 e T8).

Teste	ESFALU01/ESFALU01E							
	q (mg/g)				ER (%)			
	Cd	Cu	Zn	Cd+Cu+Zn	Cd	Cu	Zn	Cd+Cu+Zn
T1	3,7	4,2	2,6	10,5	16,9	34,8	20,1	22,4
T2	3,7	3,7	2,6	10,0	16,9	30,7	20,1	21,3
T3	4,2	4,1	2,7	11,0	19,2	33,9	20,9	23,4
T4	2,6	2,9	2,0	7,5	11,9	23,3	14,8	15,7
Solução G; V = 0,1 l; T = 25 °C; t = 24 h.								
T5	3,5	4,9	3,0	11,4	17,5	44,6	24,7	26,5
T6	3,3	4,8	2,9	11,0	16,5	43,7	23,9	25,6
T7	2,9	4,4	2,6	9,9	15,0	40,1	21,5	23,3
T8	2,8	4,6	2,5	9,9	14,0	41,9	20,6	23,0
Solução F; V = 0,1 l; T = 25 °C; t = 24 h.								

ca de 4,5, como programado, com gotas de ácido nítrico, mesmo correndo o risco de parte da alumina vir a ser solubilizada. Ao neutralizar o NaOH estamos gerando o sal dissociado ($\text{Na}^+ + \text{NO}_3^-$) mais água, tendo, pois, uma situação de uma pequena competição do Na^+ com Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} . Como mostra a Tabela 6.3.3.4, confirmamos a tendência de maior adsorção dos metais pesados em valores pH mais básicos, em função do aumento das cargas negativas na superfície das nanopartículas de alumina [32]. Note que a capacidade adsorptiva dos três metais nas esfe-

ras envelhecidas (ESFALU01E) é levemente superior, confirmando a obstrução que a película de PVA promove na rede de poros das partículas de ALU01 e das nanopartículas de alumina. Nas condições mais ácidas em que trabalhamos, o aumento significativo da capacidade adsortiva deve ser atribuído à diminuição do tamanho das partículas de alumina que cobrem as partículas de ALU01, gerando nanopartículas de alumina com uma estrutura de poros bem mais aberta do que a estrutura de poros existente nas partículas de ALU01. Como demonstramos no item 6.3.2, as partículas de ALU01 adsorvem bem os três metais, Cd, Cu e Zn, em pH mais básico (pH = 4,3), onde 10 g destas partículas foram capazes de adsorver 811 μmol , equivalendo a 55 mg de Cd+Cu+Zn (veja Tabela 6.3.2.11). Nossas esferas de ALU01, com e sem envelhecimento, num meio mais ácido como aquele das partículas não imobilizadas de ALU01 (pH = 4,3), adsorve substancialmente mais do que o faz as partículas de ALU01 não imobilizadas, com 10 g destas esferas de ALU01 (8,1 g de ALU01 e 1,3 g de alumina) sendo capazes de adsorver 1.430 μmol , equivalendo a 110 mg de Cd+Cu+Zn. Este aumento substancial, mesmo em pH mais ácido, é atribuído: - à diminuição do tamanho das partículas de alumina; e - a uma rede porosa mais aberta das nanopartículas de alumina e das partículas de ALU01, aumentando a acessibilidade dos seus sítios ativos.

A adsorção em ESFALU01 e em ESFALU01E assume um comportamento parecido com aquele observado em ALU01: os maiores valores de q (mg/g), para um determinado metal, resultam em maiores valores de ER(%), conforme revelam as seguintes relações:

pH	q ($\mu\text{mol/g}$)	ER(%)
4,3	Cu > Zn > Cd, 66 > 40 > 33	Cu > Zn > Cd, 34,8 > 20,1 > 16,9
3,6	Cu > Zn > Cd, 58 > 40 > 33	Cu > Zn > Cd, 30,7 > 20,1 > 16,9
4,3	Cu > Cd > Zn, 65 > 41 > 37	Cu > Cd > Zn, 33,9 > 20,9 > 19,2
3,3	Cu > Cd > Zn, 46 > 31 > 23	Cu > Cd > Zn, 23,3 > 14,8 > 11,9

Essas relações mostram uma condição pH mais ácida, onde os cátions hidratados Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} têm uma grande chance de serem predominantes. Teríamos, pois, cátions com diâmetros menores e uma estrutura de poros maiores e mais aberta, facilitando maior acesso aos sítios ativos, com conseqüente aumento

da capacidade de adsorção, particularmente em ESFALU01E. Este aumento da acessibilidade dos cátions metálicos aos sítios ativos, particularmente aos sítios ativos das nanopartículas de alumina, $\equiv\text{Al} - \text{OH}$, privilegia a adsorção do elemento mais reativo, no caso o Cu, bem de acordo com a já discutida ordem crescente de afinidade (H^+ , $1 < \text{Na}^+$, $22,99 < \text{K}^+$, $39,10 < \text{Mg}^{2+}$, $24,31 < \text{Ca}^{2+}$, $40,08 < \text{Zn}^{2+}$, $65,37 < \text{Cd}^{2+}$, $112,40 < \text{Cu}^{2+}$, $63,54$) e/ou do elemento que tenha o menor raio de hidratação (R_{Cu} , $4,19 \text{ \AA} < R_{\text{Zn}}$, $4,3 \text{ \AA} < R_{\text{Cd}}$, $5,5 \text{ \AA}$ [13, 24, 27, 32, 34]) e/ou do elemento que possa diminuí-lo, por possuir a menor energia de hidratação (Cd , $-1.800 \text{ kJ mol}^{-1} < \text{Zn}$, $-2.046 \text{ kJ mol}^{-1} < \text{Cu}$, $-2.100 \text{ kJ mol}^{-1}$ [179]). É importante chamar a atenção que ESFALU01 e ESFALU01E atingem aqui, sem uma força iônica substancial e em pH mais básico, seus maiores valores de capacidade adsorptiva e eficiência de remoção dos metais Cd+Cu+Zn.

Realizamos a adsorção com a solução de um efluente industrial sintético (Solução F), a qual contém quantidades aproximadamente equimolares de Cd, Cu e Zn, respectivamente, 1.790 \mu mol/l , 1.760 \mu mol/l e 1.870 \mu mol/l (num total de 5.420 \mu mol/l , acrescidas de Na^+ ($1.786 \text{ \mu mol/l} = 1.300 \text{ \mu mol/l} + 486 \text{ \mu mol/l}$), Ca^{2+} (12.100 \mu mol/l), Mg^{2+} (3.900 \mu mol/l) e Al^{3+} (70 \mu mol/l). Quando adicionamos ESFALU01 à solução, observamos o já referido aumento de pH, em função do Na adicionado e/ou da peptização da alumina. Temos, portanto, as situações: - um aumento da força iônica (maiores concentrações de Na, Ca e Mg); - uma estrutura de microporos das partículas de ALU01 (que pode ter sido obstruída ou não pelas nanopartículas de alumina) associada com uma estrutura de microporos aberta das nanopartículas de alumina; e - ajuste do valor pH muito acima de 4,5. Nestas condições, podemos observar um aumento substancial da adsorção dos metais pesados Cd, Cu e Zn, conforme mostram os resultados de q ($\mu\text{g/g}$) e de ER(%), na Tabela 6.3.3.2. Este aumento sugere que um maior acesso dos cátions Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} a sítios ativos com maior número de cargas negativas na superfície das partículas de alumina aumenta as concentrações destes metais em torno destes sítios ativos, o que facilita o atendimento das regras de afinidade (H^+ , $1 < \text{Na}^+$, $22,99 < \text{K}^+$, $39,10 < \text{Mg}^{2+}$, $24,31 < \text{Ca}^{2+}$, $40,08 < \text{Zn}^{2+}$, $65,37 < \text{Cd}^{2+}$, $112,40 < \text{Cu}^{2+}$, $63,54$). Vemos, portanto, que a força iônica, isto é, a competição dos metais leves,

só é mais evidenciada em adsorventes com redes porosas mais fechadas. Em redes porosas mais abertas, a competição entre Cd, Cu e Zn continua a privilegiar o elemento que tenha o menor raio de hidratação (R_{Cu} , 4,19 Å < R_{Zn} , 4,3 Å < R_{Cd} , 5,5 Å [13, 24, 27, 32, 34]) e/ou que possa diminuí-lo, por possuir a menor energia de hidratação (Cd , $-1.800 \text{ kJmol}^{-1}$ < Zn , $-2.046 \text{ kJmol}^{-1}$ < Cu , $-2.100 \text{ kJmol}^{-1}$ [179]), viabilizando o aumento da sua concentração em torno do sítio ativo e, com isto, sua adsorção, conforme podemos ver nas relações entre q ($\mu\text{mol/g}$) e $ER(\%)$:

pH	q ($\mu\text{mol/g}$)	ER(%)
4,95	Cu > Zn > Cd, 77 > 46 > 31	Cu > Cd > Zn, 44,6 > 24,7 > 17,5
4,95	Cu > Zn > Cd, 76 > 44 > 29	Cu > Zn > Cd, 43,7 > 23,9 > 16,5
5,02	Cu > Zn > Cd, 69 > 40 > 26	Cu > Zn > Cd, 40,1 > 21,5 > 15,0
5,05	Cu > Zn > Cd, 72 > 38 > 25	Cu > Zn > Cd, 41,9 > 20,6 > 14,0

Essas relações nos mostram que as esferas de ALU01 (10 g), com ou sem envelhecimento prévio, adsorvem bem os metais pesados Cd+Cu+Zn com (1.350 μmol , 99 mg, em **pH = 5,02**) e sem (1.430 μmol , 110 mg, em **pH = 4,30**) a presença de uma força iônica, em valores pH bem mais básicos. Nota-se, porém, que o valor pH = 5,02 aparenta já ser excessivo, causando uma diminuição da capacidade adsortiva de Cd+Cu+Zn. Devemos lembrar que a capacidade adsortiva das partículas de ALU01, não imobilizadas, na solução F, atinge um máximo em **pH = 4,70**, 1.415 μmol . É de se esperar, portanto, que a capacidade adsortiva atingida em ESFALU01E (1.350 μmol , 99 mg, em pH = 5,02) possa ser elevada substancialmente em um valor pH = 4,70, como indica o experimento em ESFALU01 em pH = 4,95, onde a capacidade adsortiva atinge o valor de 1.540 μmol , equivalendo a 114 mg de Cd+Cu+Zn. Vemos, portanto, que, mesmo considerando uma possível obstrução dos microporos de ALU01 pelas nanopartículas de alumina, a capacidade adsortiva das partículas de ALU01 foi incrementada pela adição de 1,3 g de nanopartículas de alumina, onde 8,1 g de partículas de ALU01 contribuem com 1.415 μmol e 1,3 g de nanopartículas de alumina podem contribuir com, no mínimo, 125 μmol (= 1540 μmol – 1.415 μmol) se o valor pH tender para 4,70. Esta é, portanto, mais uma evidência do efeito da diminuição do tamanho das par-

tículas, do aumento da acessibilidade aos sítios ativos (sobretudo quando eliminamos o PVA via tratamento de envelhecimento) e do aumento da ionização dos sítios ativos (via aumento do valor pH) sobre a capacidade adsortiva da alumina.

Esse resultado de ESFALU01 nos mostra que o processo de imobilização das partículas de ALU01 foi benéfico, resultando no desenvolvimento de um adsorvente esférico de baixo custo de produção (baixo custo da matéria-prima) e com razoável eficiência na captura dos metais pesados presentes num efluente líquido industrial.

ESFERAS ADSORVENTES DE ZEÓLITA 4A

Conforme caracterizamos, as esferas de zeólita 4A (**ESFZEO4A**) contêm: 11,4% de Al_2O_3 , 81,9% de **ZEO4A** e 7,29% de PVA. Significa que teremos 1,1 g de nanopartículas de Al_2O_3 , 8,2 g de partículas de ZEO4A e 0,7 g de PVA no tratamento de um litro de efluente industrial, usando uma razão sólido/líquido de 10 g/l. A agregação e colagem das partículas de ZEO4A deixam poros e canais (210 Å e 2.920 Å), grandes o suficiente para sorver adequadamente a solução contendo os metais pesados até o interior da esfera. As esferas com (**ESFZEO4AE**) e sem (**ESFZEO4A**) envelhecimento possuem uma superfície específica igual a, respectivamente, 87 m²/g e 43 m²/g. O envelhecimento das esferas é responsável por rehidratar as nanopartículas de alumina, aumentando suas características de cola, e por diminuir ou eliminar a película de PVA que envolve as partículas de ZEO4A e as nanopartículas de alumina (veja Figura 6.2.21). Conforme mostram nossos resultados, as nanopartículas de alumina obstruem a estrutura de poros das partículas de ZEO4A, diminuindo a capacidade adsortiva delas.

Tabela 6.3.3.5 e Tabela 6.3.3.6 resumem, respectivamente, as condições de execução dos testes de adsorção realizados em ESFZEO4A e em ESFZEO4AE e os valores encontrados para a capacidade adsortiva efetiva, **q (µg/g)**, e a eficiência de remoção, **ER(%)**, individual e total dos cátions Cd, Cu e Zn, sempre mantendo uma **razão sólido/líquido (S/L)** igual a 10 g/l.

Conforme mostra a Tabela 6.3.3.5, usamos as soluções F e G para realizar testes de adsorção em ESFZEO4A e em ESFZEO4AE. Pudemos observar que a adição das esferas, às soluções F e G, causa um aumento do pH da mistura para um valor próximo a 8. Este aumento está associado à presença do metal Na em ZEO4A (pelo menos de parte dos seus 4.800 $\mu\text{mol/g}$) e/ou à peptização parcial das nanopartículas de alumina.

Tabela 6.3.3.5 - Resultados da análise ICP/AES dos testes de adsorção em ESFZEO4A (T1, T2, T5 e T6) e em ESFZEO4AE (T3, T4, T7 e T8).

Teste	Variáveis		ESFZEO4A/ESFZEO4AE					
	M(g)	pH	C_i (mg/l)			C_f (mg/l)		
			Cd	Cu	Zn	Cd	Cu	Zn
T1	1,0088	4,70	221,43	122,63	132,70	72	36	50
T2	1,0039	3,65	221,43	122,63	132,70	75	38	51
T3	1,0168	5,05	221,43	122,63	132,70	44	20	31
T4	1,0167	5,03	221,43	122,63	132,70	43	20	30
Solução G; V = 0,1 l; T = 25 °C; t = 24 h.								
T5	1,0037	4,98	201,20	111,83	122,24	93	42	55
T6	1,0128	4,97	201,20	111,83	122,24	93	42	56
T7	-	-	201,20	111,83	122,24	-	-	-
T8	-	-	201,20	111,83	122,24	-	-	-
Solução F; V = 0,1 l; T = 25 °C; t = 24 h.								

Tabela 6.3.3.6 - Resultados da capacidade efetiva (q) de adsorção e da eficiência de remoção (ER) de metais pesados em ESFZEO4A (T1, T2, T5 e T6) e ESFZEO4AE (T3, T4, T7 e T8).

Teste	ESFZEO4A/ESFZEO4AE							
	q (mg/g)				ER (%)			
	Cd	Cu	Zn	Cd+Cu+Zn	Cd	Cu	Zn	Cd+Cu+Zn
T1	14,8	8,6	8,2	31,6	67,5	70,6	62,3	66,9
T2	14,6	8,4	8,1	31,6	66,1	69,0	61,6	65,6
T3	17,5	10,1	10,0	37,6	80,1	83,7	76,6	80,1
T4	17,6	10,1	10,1	37,8	80,6	83,7	77,4	80,5
Solução G; V = 0,1 l; T = 25 °C; t = 24 h.								
T5	10,8	7,0	6,7	24,5	53,8	62,4	55,0	56,3
T6	10,7	7,0	6,5	24,2	53,8	62,4	54,2	56,1
T7	-	-	-	-	-	-	-	-
T8	-	-	-	-	-	-	-	-
Solução F; V = 0,1 L; T = 25 °C; t = 24 h.								

Realizamos a adsorção com a solução G, a qual contém quantidades aproximadamente equimolares só de Cd, Cu e Zn, respectivamente, 1.970 $\mu\text{mol/l}$, 1.930 $\mu\text{mol/l}$ e 2.030 $\mu\text{mol/l}$ (num total de 5.930 $\mu\text{mol/l}$), quantidades estas acrescidas de uma fração do Na proveniente de ZEO4A (39.360 $\mu\text{mol/l}$). Devemos ter em mente que o Na, em meio aquoso, forma um aqua-íon, resultando na formação do NaOH, o qual ajuda a explicar o aumento do valor pH observado e medido [274], assim que adiciona as esferas à solução G. Este aumento de pH demandou ajustar o seu valor para cerca de 4,5, como programado, com gotas de ácido nítrico, mesmo correndo o risco de parte da alumina vir a ser solubilizada. Ao neutralizar o NaOH estamos gerando o sal dissociado ($\text{Na}^+ + \text{NO}_3^-$) mais água, tendo, pois, uma situação de competição do Na^+ com Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} . Como mostra a Tabela 6.3.3.6, nossos dados confirmam que um aumento do valor pH acima de 4,5 garante uma maior adsorção dos metais pesados, somente se os sítios fortemente ionizados forem facilmente acessados pelas partículas dos complexos formados de Cd, Cu e Zn (veja o caso de ESFZEO4AE). Note que a capacidade adsortiva dos três metais nas esferas envelhecidas (ESFZEO4AE) é significativamente superior, confirmando a obstrução que a película de PVA promove na rede de poros das partículas de ZEO4A e das nanopartículas de alumina. Nossos resultados mostram que as condições demasiadamente básicas em que trabalhamos (gerando complexos de Cd, Cu e Zn com diâmetros maiores) e a obstrução significativa dos poros e canais de ZEO4A pelas nanopartículas de alumina são responsáveis pela acentuada perda de capacidade adsortiva das partículas de ZEO4A. Como demonstramos no item 6.3.2, as partículas de ZEO4A adsorvem muito bem os três metais, Cd, Cu e Zn, em pH mais básico (**pH = 4,61**), onde 10 g destas partículas foram capazes de adsorver 5.800 μmol , equivalendo a 467 mg de Cd+Cu+Zn, com uma eficiência de remoção superior a 98% (veja Tabela 6.3.2.5). Nossas esferas de ZEO4A, envelhecidas, num meio mais básico do que aquele das partículas não imobilizadas de ZEO4A (**pH = 5,03**), adsorve muito menos do que o faz as partículas de ZEO4A não imobilizadas, com 10 g destas esferas de ZEO4A (8,2 g de ZEO4A e 1,1 g de alumina) sendo capazes de adsorver 4.710 μmol , equivalendo a 378 mg de Cd+Cu+Zn, com uma eficiência de remoção superior a 80%.

A adsorção em ESFZEO4A e em ESFZEO4AE assume um comportamento distinto daquele observado em ZEO4A e em ALU01, porém com os maiores valores de q (mg/g), para um determinado metal, resultando em maiores valores de ER(%), conforme revelam as seguintes relações:

pH	q ($\mu\text{mol/g}$)	ER(%)
4,70	Cu > Cd > Zn, 135 > 132 > 125	Cu > Cd > Zn, 70,6 > 67,5 > 62,3
4,65	Cu > Cd > Zn, 132 > 130 > 124	Cu > Cd > Zn, 69,0 > 66,1 > 61,6
5,05	Cu > Cd > Zn, 159 > 156 > 153	Cu > Cd > Zn, 83,7 > 80,1 > 76,6
5,03	Cu > Cd > Zn, 159 > 157 > 155	Cu > Cd > Zn, 83,7 > 80,6 > 77,4

Essas relações mostram uma condição pH demasiadamente básica, onde os complexos dos cátions hidratados Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} assumem um tamanho diferenciado e maior. Temos, pois, cátions com diâmetros maiores e uma estrutura de poros nas partículas de ZEO4A obstruída pelas nanopartículas de alumina, dificultando o acesso aos sítios ativos, com conseqüente diminuição da capacidade de adsorção das esferas de ZEO4A. Deste modo, a limitação do acesso dos cátions metálicos aos sítios ativos, particularmente aos sítios ativos das partículas de ZEO4A, privilegia a adsorção do elemento mais reativo, no caso o Cu, bem de acordo com a já discutida ordem crescente de afinidade (H^+ , $1 < \text{Na}^+$, $22,99 < \text{K}^+$, $39,10 < \text{Mg}^{2+}$, $24,31 < \text{Ca}^{2+}$, $40,08 < \text{Zn}^{2+}$, $65,37 < \text{Cd}^{2+}$, $112,40 < \text{Cu}^{2+}$, $63,54$) e/ou do elemento que tenha o menor raio de hidratação (R_{Cu} , $4,19 \text{ \AA} < R_{\text{Zn}}$, $4,3 \text{ \AA} < R_{\text{Cd}}$, $5,5 \text{ \AA}$ [13, 24, 27, 32, 34]) e/ou do elemento que possa diminuí-lo, por possuir a menor energia de hidratação (Cd , $-1.800 \text{ kJmol}^{-1} < \text{Zn}$, $-2.046 \text{ kJmol}^{-1} < \text{Cu}$, $-2.100 \text{ kJmol}^{-1}$ [179]). É importante chamar a atenção que ESFZEO4A e ESFZEO4AE atingem aqui, sem uma força iônica substancial e em pH demasiadamente básico, seus maiores valores de capacidade adsortiva e eficiência de remoção dos metais Cd+Cu+Zn.

Realizamos a adsorção com a solução de um efluente industrial sintético (Solução F), a qual contém quantidades aproximadamente equimolares de Cd, Cu e Zn, respectivamente, $1.790 \mu\text{mol/l}$, $1.760 \mu\text{mol/l}$ e $1.870 \mu\text{mol/l}$ (num total de $5.420 \mu\text{mol/l}$, acrescidas de Na^+ (no mínimo $1.300 \mu\text{mol/l}$ ou no máximo

40.660 $\mu\text{mol/l}$ = 1.300 $\mu\text{mol/l}$ + 39.360 $\mu\text{mol/l}$), Ca^{2+} (12.100 $\mu\text{mol/l}$), Mg^{2+} (5.260 $\mu\text{mol/l}$) e Al^{3+} (70 $\mu\text{mol/l}$). Quando adicionamos ESFZEO4A à solução, observamos o já referido aumento de pH, em função do Na adicionado e/ou da peptização da alumina. Temos, portanto, as situações: - um aumento da força iônica (maiores concentrações de Na, Ca e Mg); - uma estrutura de microporos das partículas de ZEO4A obstruída pelas nanopartículas de alumina; - uma estrutura de microporos aberta das nanopartículas de alumina; e - ajuste do valor pH muito acima de 4,5. Nestas condições, podemos observar uma diminuição substancial da adsorção dos metais pesados Cd, Cu e Zn, conforme mostram os resultados de q ($\mu\text{g/g}$) e de ER(%), na Tabela 6.3.3.6. Esta diminuição expressiva confirma a obstrução dos poros pelo PVA e pelas nanopartículas de alumina. Esta obstrução limita o acesso dos cátions Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} a sítios ativos com maior número de cargas negativas na superfície das partículas de alumina e das partículas de ZEO4A, diminuindo significativamente a concentração destes metais em torno destes sítios ativos, o que favorece a adsorção dos metais leves em atendimento às regras de afinidade (H^+ , $1 < \text{Na}^+$, $22,99 < \text{K}^+$, $39,10 < \text{Mg}^{2+}$, $24,31 < \text{Ca}^{2+}$, $40,08 < \text{Zn}^{2+}$, $65,37 < \text{Cd}^{2+}$, $112,40 < \text{Cu}^{2+}$, $63,54$), mas subordinada à diferença de concentração entre os elementos em torno do sítio ativo (força motriz da adsorção) e à capacidade de diminuição do diâmetro das partículas dos complexos, por perda de moléculas de água, dos cátions mais fracamente hidratados (relação crescente da força de hidratação: $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+ < \text{NH}_4^+ < \text{Cs}^+ < \text{Rb}^+ < \text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{H}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Al}^{3+}$ [182]). Confirmamos, portanto, que a força iônica, isto é, a competição dos metais leves, só é mais evidenciada em adsorventes com redes porosas mais fechadas, onde seus complexos com maior concentração e menor diâmetro prevalecem. Em tais redes porosas mais fechadas a competição entre Cd, Cu e Zn também privilegia o elemento que tenha o menor raio de hidratação (R_{Cu} , $4,19 \text{ \AA} < R_{\text{Zn}}$, $4,3 \text{ \AA} < R_{\text{Cd}}$, $5,5 \text{ \AA}$ [13, 24, 27, 32, 34]) e/ou que possa diminuí-lo, por possuir a menor energia de hidratação (Cd , $-1.800 \text{ kJmol}^{-1} < \text{Zn}$, $-2.046 \text{ kJmol}^{-1} < \text{Cu}$, $-2.100 \text{ kJmol}^{-1}$ [179]), viabilizando o aumento da sua concentração em torno do sítio ativo e, com isto, sua adsorção, conforme podemos ver nas relações entre q ($\mu\text{mol/g}$) e ER(%):

pH	q (µmol/g)	ER(%)
4,98	Cu > Zn > Cd, 110 > 102 > 96	Cu > Zn > Cd, 62,4 > 55,0 > 53,8
4,97	Cu > Zn > Cd, 110 > 99 > 95	Cu > Zn > Cd, 62,4 > 54,2 > 53,8

Essas relações nos mostram que as esferas de ZEO4A (10 g) sem envelhecimento prévio, com um valor pH demasiadamente básico e na presença de uma força iônica têm sua capacidade adsortiva significativamente diminuída. Devemos lembrar que a capacidade adsortiva das partículas de ZEO4A, não imobilizadas, na solução F, atinge um máximo em **pH = 4,56**, 5.290 µmol, equivalendo a 425 mg de Cd+Cu+Zn, com uma eficiência de remoção maior que 98%. É de se esperar, portanto, que a capacidade adsortiva atingida em ESFZEO4A (3.080 µmol, 245 mg, em **pH = 4,98**) possa ser elevada substancialmente em um valor pH menor, por exemplo em pH \cong 4,60, tendo sido estas esferas envelhecidas previamente, ocasião em que diminuem ou perdem o excesso de Na (4.800 µmol/g), em função da troca catiônica de Na⁺ por NH₄⁺ e/ou por H₃O⁺.

Esse resultado de ESFZEO4A nos mostra que o processo de imobilização das partículas de ZEO4A foi prejudicial à sua capacidade adsortiva. Contudo, as esferas de ZEO4A preservam uma capacidade adsortiva expressiva, que pode ser aumentada com o tratamento de envelhecimento e com o ajuste preciso do valor pH em torno de 4,6. Este aumento da capacidade adsortiva compensa o custo de fabricação destas esferas, elevado pelo custo de processamento das partículas de zeólita 4A. Temos, pois, desenvolvido um adsorvente esférico eficiente na captura dos metais pesados, presentes num efluente líquido industrial, e com custo de produção competitivo.

ESFERAS ADSORVENTES DE ZEÓLITA 4A - SARGASSUM SP.

Conforme caracterizamos, as esferas de zeólita 4A - *Sargassum Sp.* (ESFZEO4A0%, ESFZEO4A25%, ESFZEO4A50%, ESFZEO4A75% e ESFZEO4A100%) contêm, respectivamente: 11,4% de Al₂O₃, 81,9% de ZEO4A, 0% de BIOL e 7,29% de PVA; 12,2% de Al₂O₃, 61,1% de ZEO4A, 20,4% de BIOL e 6,3%

de PVA; 12,8% de Al_2O_3 , 40,6% de ZEO4A, 40,6% de BIOL e 6,0% de PVA; 14,0% de Al_2O_3 , 20,2% de ZEO4A, 60,5% de BIOL e 5,3% de PVA; e 15,0% de Al_2O_3 , 0% de ZEO4A, 80,5% de BIOL e 4,5% de PVA. Significa que teremos no tratamento de um litro de efluente industrial, usando uma razão sólido/líquido de 10 g/l, respectivamente: 1,1 g de nanopartículas de Al_2O_3 , 8,2 g de partículas de ZEO4A, 0 g de BIOL e 0,7 g de PVA; 1,2 g de nanopartículas de Al_2O_3 , 6,1 g de partículas de ZEO4A, 2,0 g de BIOL e 0,6 g de PVA; 1,3 g de nanopartículas de Al_2O_3 , 4,1 g de partículas de ZEO4A, 4,1 g de BIOL e 0,6 g de PVA; 1,4 g de nanopartículas de Al_2O_3 , 2,0 g de partículas de ZEO4A, 6,1 g de BIOL e 0,5 g de PVA; e 1,5 g de nanopartículas de Al_2O_3 , 0 g de partículas de ZEO4A, 8,1 g de BIOL e 0,5 g de PVA. A agregação e colagem das partículas de ZEO4A e de BIOL deixam poros e canais (estes com largura de até 50.000 Å), grandes o suficiente para sorver adequadamente a solução contendo os metais pesados até o interior da esfera. As esferas com (**ESFZEO4A0%E** a **ESFZEO4A100%E**) e sem (**ESFZEO4A0%** a **ESFZEO4A100%**) envelhecimento possuem uma superfície específica variando, respectivamente, entre 120 m²/g e 40 m²/g. O envelhecimento das esferas é responsável por rehidratar as nanopartículas de alumina, aumentando a característica de cola delas, e por diminuir ou eliminar a película de PVA que envolve as partículas de ZEO4A, as nanopartículas de alumina e as partículas de BIOL (veja Figura 6.2.21). Nossas esferas envelhecidas ocluem uma quantidade substancial de solução aquosa, variável com o teor de BIOL presente (veja Tabela 6.2.10), quantidade esta superior àquela ocluída por duas resinas comerciais. Elas possuem uma estabilidade química em meio ácido e em meio básico menor do que a de duas resinas comerciais testadas (veja Tabela 6.2.11), a qual não compromete a sua utilização em testes de adsorção. Conforme mostram nossos resultados, as nanopartículas de alumina obstruem a estrutura de poros das partículas de ZEO4A e de BIOL. O efeito desta obstrução na capacidade adsortiva dessas partículas, felizmente, é amenizado pelo fenômeno da oclusão do efluente aquoso na rede porosa delas.

Tabela 6.3.3.7 e Tabela 6.3.3.8 resumem, respectivamente, as condições de execução dos testes de adsorção realizados em ESFZEO4A(0% - 100%) e em ESFZEO4A(0% - 100%)E e os valores encontrados para a capacidade adsortiva

RESULTADOS EXPERIMENTAIS: Determinação do Comportamento Cinético e de Equilíbrio na Adsorção de Metais Pesados nos Adsorventes Livres e Imobilizados

efetiva, q ($\mu\text{g/g}$), e a eficiência de remoção, $ER(\%)$, individual e total dos cátions Cd, Cu e Zn, sempre mantendo uma razão sólido/líquido (S/L) igual a 10 g/l.

Tabela 6.3.3.7 - Resultados da análise ICP/AES dos testes de adsorção em ESF-ZEO4A(0% - 100%) e em ESFZEO4A(0% - 100%)E.

BIOL	Variáveis		ESFZEO4A(0% - 100%)/ESFZEO4A(0% - 100%)E					
	M(g)	pH	C_i (mg/l)			C_f (mg/l)		
			Cd	Cu	Zn	Cd	Cu	Zn
0%	1,0000	5,5	221,43	122,63	132,70	31,1	14,0	21,3
0%	1,0000	5,6	221,43	122,63	132,70	31,1	14,0	21,3
0%E	1,0058	5,5	221,43	122,63	132,70	27,1	13,0	17,2
0%E	1,0001	5,5	221,43	122,63	132,70	25,1	12,0	16,2
25%	1,0033	5,6	221,43	122,63	132,70	9,3	5,3	5,9
25%	1,0011	5,5	221,43	122,63	132,70	11,0	5,9	7,3
50%	1,0000	5,7	221,43	122,63	132,70	11,0	3,6	10,1
50%	1,0016	5,7	221,43	122,63	132,70	11,0	3,6	10,1
50%E	1,0004	5,8	221,43	122,63	132,70	9,1	2,9	8,7
50%E	1,0041	5,8	221,43	122,63	132,70	9,4	3,0	9,0
75%	1,0010	5,8	221,43	122,63	132,70	63,3	7,0	39,5
75%	1,0024	5,8	221,43	122,63	132,70	64,3	7,1	39,5
100%	1,0048	5,6	221,43	122,63	132,70	74,3	5,1	36,5
100%	1,0032	5,6	221,43	122,63	132,70	73,3	4,7	36,5
Solução G; V = 0,1 l; T = 25 °C; t = 24 h.								
0%	1,0011	5,3	201,20	111,83	122,24	38,8	18,6	25,6
0%	1,0060	5,3	201,20	111,83	122,24	38,8	18,6	25,6
0%E	1,0031	5,3	201,20	111,83	122,24	37,8	18,6	23,7
0%E	1,0035	5,3	201,20	111,83	122,24	36,8	18,6	23,7
25%	1,0035	5,3	201,20	111,83	122,24	50,4	20,6	37,5
25%	1,0009	5,3	201,20	111,83	122,24	49,5	20,6	37,5
50%	1,0043	5,5	201,20	111,83	122,24	43,6	9,8	38,4
50%	1,0017	5,5	201,20	111,83	122,24	44,6	9,8	38,4
50%E	1,0029	5,6	201,20	111,83	122,24	34,9	7,6	32,5
50%E	1,0023	5,6	201,20	111,83	122,24	37,8	7,8	33,5
75%	1,0038	5,6	201,20	111,83	122,24	96,0	13,7	56,2
75%	1,0012	5,6	201,20	111,83	122,24	98,9	14,7	57,2
100%	1,0011	5,4	201,20	111,83	122,24	103,8	11,8	56,2
100%	1,0024	5,4	201,20	111,83	122,24	100,8	10,8	55,2
Solução F; V = 0,1 l; T = 25 °C; t = 24 h.								

Conforme mostra a Tabela 6.3.3.7, usamos as soluções F e G para realizar testes de adsorção em ESFZEO4A(0% - 100%) e em ESFZEO4A(0% - 100%)E. Pudemos observar que a adição das esferas, às soluções F e G, causa

Tabela 6.3.3.8 - Resultados da capacidade efetiva (**q**) de adsorção e da eficiência de remoção (**ER**) de metais pesados em ESFZEO4A(0% - 100%) e ESFZEO4A(0% - 100%)E.

BIOL	ESFZEO4A(0% - 100%)/ESFZEO4A(0% - 100%)E							
	q (mg/g)				ER (%)			
	Cd	Cu	Zn	Cd+Cu+Zn	Cd	Cu	Zn	Cd+Cu+Zn
0%	19,0	10,9	11,1	41,0	86,0	88,6	83,9	86,1
0%	19,0	10,9	11,1	41,0	86,0	88,6	83,9	86,1
0%E	19,3	10,9	11,5	41,7	87,8	89,4	90,9	88,0
0%E	19,6	11,1	11,6	42,3	88,7	90,2	87,8	89,0
25%	21,1	11,7	12,6	45,4	95,8	95,7	95,6	95,7
25%	21,0	11,7	12,5	45,2	95,0	95,2	94,5	94,9
50%	21,0	11,9	12,3	45,2	95,0	97,1	92,4	94,8
50%	21,0	11,9	12,2	45,1	95,0	97,1	92,4	94,8
50%E	21,2	12,0	12,4	45,6	95,9	97,6	93,4	95,7
50%E	21,1	11,9	12,3	45,3	95,8	97,6	93,2	95,5
75%	15,8	11,6	9,3	36,7	71,4	94,3	70,2	77,0
75%	15,7	11,5	9,3	36,5	71,0	94,2	70,2	76,7
100%	14,6	11,7	9,6	35,9	66,4	95,8	72,5	75,7
100%	14,8	11,8	9,6	36,2	66,9	96,2	72,5	76,0
Solução G; V = 0,1 l; T = 25 °C; t = 24 h.								
0%	16,2	9,3	9,7	35,2	80,7	83,4	79,1	80,9
0%	16,1	9,3	9,6	35,0	80,7	83,4	79,1	80,9
0%E	16,3	9,3	9,8	35,4	81,2	83,4	80,6	81,6
0%E	16,4	9,3	9,8	35,5	81,7	83,4	80,6	81,8
25%	15,0	9,1	8,4	32,5	75,0	81,6	69,3	75,1
25%	15,2	9,1	8,5	32,8	75,4	81,6	69,3	75,3
50%	15,7	10,2	8,3	34,2	78,3	91,2	68,6	78,9
50%	15,6	10,2	8,4	34,2	77,8	91,2	68,6	78,7
50%E	16,6	10,4	8,9	35,9	82,7	93,2	73,4	82,8
50%E	16,3	10,4	8,9	35,6	81,2	93,0	72,6	81,8
75%	10,5	9,8	6,6	26,9	52,3	87,7	54,0	61,9
75%	10,2	9,7	6,5	26,4	50,8	86,9	53,2	60,8
100%	9,7	10,0	6,6	26,3	48,4	89,4	54,0	60,5
100%	10,0	10,1	6,7	26,8	49,9	90,3	54,8	61,7
Solução F; V = 0,1 L; T = 25 °C; t = 24 h.								

um aumento do pH da mistura para um valor ≤ 8 . Este aumento está associado à presença do metal Na em ZEO4A (pelo menos de parte dos seus 4.800 $\mu\text{mol/g}$) e em BIOL (pelo menos parte dos seus 2.000 $\mu\text{mol/g}$) e/ou à peptização parcial das nanopartículas de alumina.

Realizamos a adsorção com a solução G, a qual contém quantidades aproximadamente equimolares só de Cd, Cu e Zn, respectivamente, 1.970 $\mu\text{mol/l}$, 1.930 $\mu\text{mol/l}$ e 2.030 $\mu\text{mol/l}$ (num total de 5.930 $\mu\text{mol/l}$), quantidades estas acrescidas de uma fração do Na proveniente de ZEO4A (0%, 39.360 $\mu\text{mol/l}$, 25%, 2.928 $\mu\text{mol/l}$, 50%, 1.968 $\mu\text{mol/l}$, 75%, 960 $\mu\text{mol/l}$ e 100%, 0 $\mu\text{mol/l}$) e de BIOL (0%, 0 $\mu\text{mol/l}$, 25%, 400 $\mu\text{mol/l}$, 50%, 820 $\mu\text{mol/l}$, 75%, 1.220 $\mu\text{mol/l}$ e 100%, 1.620 $\mu\text{mol/l}$). Devemos ter em mente que o Na, em meio aquoso, forma um aqua-íon, resultando na formação do NaOH, o qual ajuda a explicar o aumento do valor pH observado e medido [274], assim que adiciona as esferas à solução G. Este aumento de pH demandou ajustar o seu valor para cerca de 4,5, como programado, com gotas de ácido nítrico, mesmo correndo o risco de parte da alumina vir a ser solubilizada. Ao neutralizar o NaOH estamos gerando o sal dissociado ($\text{Na}^+ + \text{NO}_3^-$) mais água, tendo, pois, uma situação de competição do Na^+ com Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} . Como mostra a Tabela 6.3.3.8, nossos dados confirmam que um aumento do valor pH acima de 4,5 garante uma maior adsorção dos metais pesados, somente se os sítios fortemente ionizados forem facilmente acessados pelas partículas dos complexos formados de Cd, Cu e Zn. Neste sentido, a introdução de BIOL viabiliza uma maior oclusão da solução aquosa, aumentando o gradiente de concentração de Cd, Cu e Zn em torno dos sítios ativos das partículas de ZEO4A, de BIOL e das nanopartículas de alumina. Note que a capacidade adsortiva dos três metais nas esferas com (ESFZEO4A0%E e ESFZEO4A50%E) ou sem envelhecimento (ESFZEO4A0% e ESFZEO4A50%) é praticamente igual, sugerindo que o fenômeno da oclusão atenua, consideravelmente, a obstrução que a película de PVA promove na rede de poros das partículas de ZEO4A, de BIOL e das nanopartículas de alumina. Nossos resultados mostram, também, que as condições demasiadamente básicas em que trabalhamos (gerando complexos de Cd, Cu e Zn com diâmetros maiores) foram atenuadas pelo aumento da oclusão do efluente aquoso. Como demonstramos no item 6.3.2, as partículas de BIOL adsorvem razoavelmente bem os três metais, Cd, Cu e Zn, em pH mais ácido (**pH = 3,88**), onde 10 g destas partículas foram capazes de adsorver 3.900 μmol , equivalendo a 313 mg de Cd+Cu+Zn, com uma eficiência de remoção superior a

66% (veja Tabela 6.3.2.2). Já as partículas de ZEO4A adsorvem muito bem os três metais, Cd, Cu e Zn, em pH mais básico (**pH = 4,61**), onde 10 g destas partículas foram capazes de adsorver 5.800 μmol , equivalendo a 467 mg de Cd+Cu+Zn, com uma eficiência de remoção superior a 98% (veja Tabela 6.3.2.5). Nossas esferas de ZEO4A - *Sargassum sp.*, envelhecidas ou não, num meio mais básico do que aquele das partículas não imobilizadas de ZEO4A e de BIOL (**pH > 5,0**), adsorvem quantidades de Cd+Cu+Zn menores ou superiores do que as quantidades adsorvidas nas partículas de ZEO4A e de BIOL não imobilizadas, com 10 g de ESFZEO4A0% (8,2 g de ZEO4A e 1,1 g de alumina) e de ESFZEO4A100% (8,1 g de BIOL e 1,5 g de alumina) sendo capazes de adsorver, respectivamente, 5.110 μmol , equivalendo a 410 mg de Cd+Cu+Zn, com uma eficiência de remoção superior a 86% e 4.650 μmol , equivalendo a 362 mg de Cd+Cu+Zn, com uma eficiência de remoção superior a 76%. Note que ESFZEO4A50%E atinge o maior valor de capacidade adsortiva: 5.580 μmol , equivalendo a 456 mg de Cd+Cu+Zn, com uma eficiência de remoção superior a 95%. Temos, portanto, uma excelente combinação de elevada capacidade adsortiva e uma significativa possibilidade de abaixamento do custo de produção das esferas adsorventes.

A adsorção em ESFZEO4A(0% - 100%) e em ESFZEO4A(0% - 100%)E assume um comportamento representativo das contribuições percentuais das partículas de ZEO4A, de BIOL e de alumina, onde os maiores valores de q (mg/g), para um determinado metal, pode resultar ou não em maiores valores de ER(%), conforme revelam as seguintes relações:

pH	q ($\mu\text{mol/g}$)	ER(%)
ESFZEO4A0%		
5,5	Cu > Zn > Cd, 172 > 170 > 169	Cu > Cd > Zn, 88,6 > 86,0 > 83,9
5,6	Cu > Zn > Cd, 172 > 170 > 169	Cu > Cd > Zn, 88,6 > 86,0 > 83,9
5,5	Zn > Cu \geq Cd, 176 > 172 > 172	Zn > Cu > Cd, 90,9 > 89,4 > 87,8
5,5	Zn > Cu > Cd, 177 > 175 > 174	Cu > Cd > Zn, 90,2 > 88,7 > 87,8

RESULTADOS EXPERIMENTAIS: Determinação do Comportamento Cinético e de Equilíbrio na Adsorção de Metais Pesados nos Adsorventes Livres e Imobilizados

ESFZEO4A25%

5,6	Zn > Cd > Cu, 193 > 188 > 184	Cd > Cu > Zn, 95,8 > 95,7 > 95,6
5,5	Zn > Cd > Cu, 191 > 187 > 184	Cu > Cd > Zn, 95,2 > 95,0 > 94,5

ESFZEO4A50%

5,7	Zn > Cd ≥ Cu, 188 > 187 ≥ 187	Cu > Cd > Zn, 97,1 > 95,0 > 92,4
5,7	Zn ≥ Cd ≥ Cu, 187 ≥ 187 ≥ 187	Cu > Cd > Zn, 97,1 > 95,0 > 92,4
5,8	Zn > Cd ≥ Cu, 190 > 189 ≥ 189	Cu > Cd > Zn, 97,6 > 95,9 > 93,4
5,8	Zn ≥ Cd > Cu, 188 ≥ 188 > 187	Cu > Cd > Zn, 97,6 > 95,8 > 93,2

ESFZEO4A75%

5,8	Cu > Zn > Cd, 183 > 142 > 140	Cu > Cd > Zn, 94,3 > 71,4 > 70,2
5,8	Cu > Zn > Cd, 181 > 142 > 140	Cu > Cd > Zn, 94,2 > 71,0 > 70,2

ESFZEO4A100%

5,6	Cu > Zn > Cd, 184 > 147 > 130	Cu > Zn > Cd, 95,8 > 72,5 > 66,4
5,6	Cu > Zn > Cd, 186 > 147 > 132	Cu > Zn > Cd, 96,2 > 72,5 > 66,9

Essas relações mostram uma condição pH demasiadamente básica, onde os complexos dos cátions hidratados Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} assumem um tamanho diferenciado e maior. Temos, pois, cátions com diâmetros maiores e uma estrutura de poros nas partículas de ZEO4A e de BIOL obstruída pelas nanopartículas de alumina, dificultando o acesso aos sítios ativos. No entanto, a oclusão de uma quantidade substancial da solução do efluente, claramente ameniza os efeitos destes problemas sobre a capacidade de adsorção das esferas (ESFZEO4A(0% - 100%) e ESFZEO4A(0% - 100%)E), reforçando as contribuições individuais das partículas de BIOL, de ZEO4A e das nanopartículas de alumina na capacidade adsorptiva da esfera resultante. Com a oclusão, portanto, a limitação do acesso dos cátions metálicos aos sítios ativos das partículas de ZEO4A, de BIOL e das nanopartículas de alumina é substancialmente removida, privilegiando a adsorção do

elemento mais reativo, na maioria das composições sendo o Cu, bem de acordo com a já discutida ordem crescente de afinidade (H^+ , $1 < Na^+$, $22,99 < K^+$, $39,10 < Mg^{2+}$, $24,31 < Ca^{2+}$, $40,08 < Zn^{2+}$, $65,37 < Cd^{2+}$, $112,40 < Cu^{2+}$, $63,54$) e/ou do elemento que tenha o menor raio de hidratação (R_{Cu} , $4,19 \text{ \AA} < R_{Zn}$, $4,3 \text{ \AA} < R_{Cd}$, $5,5 \text{ \AA}$ [13, 24, 27, 32, 34]) e/ou do elemento que possa diminuí-lo, por possuir a menor energia de hidratação (Cd , $-1.800 \text{ kJmol}^{-1} < Zn$, $-2.046 \text{ kJmol}^{-1} < Cu$, $-2.100 \text{ kJmol}^{-1}$ [179]). É importante chamar a atenção que ESFZEO4A(0% - 100%) e ESFZEO4A(0% - 100%)E atingem, aqui, sem uma força iônica substancial e em pH demasiadamente básico, seus maiores valores de capacidade adsortiva e eficiência de remoção dos metais Cd+Cu+Zn.

Realizamos a adsorção com a solução de um efluente industrial sintético (Solução F), a qual contém quantidades aproximadamente equimolares de Cd, Cu e Zn, respectivamente, $1.790 \text{ }\mu\text{mol/l}$, $1.760 \text{ }\mu\text{mol/l}$ e $1.870 \text{ }\mu\text{mol/l}$ (num total de $5.420 \text{ }\mu\text{mol/l}$, acrescidas de Na^+ (no mínimo $1.300 \text{ }\mu\text{mol/l}$ ou num máximo, quando acrescidas com as contribuições de ZEO4A (0%, $39.360 \text{ }\mu\text{mol/l}$, 25%, $2.928 \text{ }\mu\text{mol/l}$, 50%, $1.968 \text{ }\mu\text{mol/l}$, 75%, $960 \text{ }\mu\text{mol/l}$ e 100%, $0 \text{ }\mu\text{mol/l}$) e de BIOL (0%, $0 \text{ }\mu\text{mol/l}$, 25%, $400 \text{ }\mu\text{mol/l}$, 50%, $820 \text{ }\mu\text{mol/l}$, 75%, $1.220 \text{ }\mu\text{mol/l}$ e 100%, $1.620 \text{ }\mu\text{mol/l}$)), Ca^{2+} ($12.100 \text{ }\mu\text{mol/l}$), Mg^{2+} ($5.260 \text{ }\mu\text{mol/l}$) e Al^{3+} ($70 \text{ }\mu\text{mol/l}$)). Quando adicionamos ESFZEO4A(0% - 100%) à solução, observamos o já referido aumento de pH, em função do Na adicionado e/ou da peptização da alumina. Temos, portanto, as situações: - um aumento da força iônica (maiores concentrações de Na, Ca e Mg); - uma estrutura de microporos das partículas de ZEO4A e/ou de BIOL obstruída pelas nanopartículas de alumina; - uma estrutura de microporos aberta das nanopartículas de alumina; e - ajuste do valor pH muito acima de 4,5. Nestas condições, podemos observar uma diminuição substancial da adsorção dos metais pesados Cd, Cu e Zn, conforme mostram os resultados de q ($\mu\text{g/g}$) e de ER(%), na Tabela 6.3.3.8. Esta diminuição expressiva confirma a obstrução dos poros pelo PVA e pelas nanopartículas de alumina, mas, ao mesmo tempo, reafirma o papel da oclusão da solução aquosa do efluente industrial. Esta oclusão continua a ser eficaz na remoção da limitação do acesso dos cátions metálicos aos sítios ativos das partículas de ZEO4A, de BIOL e das nanopartículas de alumina. Acontece,

porém, que agora ela cria um gradiente de concentração muito maior dos elementos leves (Na, Ca e Mg) em relação aos metais pesados (Cd, Cu e Zn), o que favorece a adsorção dos metais leves em atendimento às regras de afinidade (H^+ , $1 < Na^+$, $22,99 < K^+$, $39,10 < Mg^{2+}$, $24,31 < Ca^{2+}$, $40,08 < Zn^{2+}$, $65,37 < Cd^{2+}$, $112,40 < Cu^{2+}$, $63,54$), mas subordinada à diferença de concentração entre os elementos em torno do sítio ativo (força motriz da adsorção) e à capacidade de diminuição do diâmetro das partículas dos complexos, por perda de moléculas de água, dos cátions mais fracamente hidratados (relação crescente da força de hidratação: $N(CH_3)_4^+ < NH_4^+ < Cs^+ < Rb^+ < K^+ < Na^+ < H^+ < Ca^{2+} < Mg^{2+} < Al^{3+}$ [182]). O efeito da oclusão, portanto, é de tornar uma rede porosa mais fechada em uma mais aberta, onde a competição dos metais leves (força iônica) aumenta sua chance de predominar. Em tais redes porosas mais fechadas, mas com elevada capacidade de oclusão, a competição entre Cd, Cu e Zn também privilegia o elemento que tenha o menor raio de hidratação (R_{Cu} , $4,19 \text{ \AA} < R_{Zn}$, $4,3 \text{ \AA} < R_{Cd}$, $5,5 \text{ \AA}$ [13, 24, 27, 32, 34]) e/ou que possa diminuí-lo, por possuir a menor energia de hidratação (Cd , $-1.800 \text{ kJmol}^{-1} < Zn$, $-2.046 \text{ kJmol}^{-1} < Cu$, $-2.100 \text{ kJmol}^{-1}$ [179]), viabilizando o aumento da sua concentração em torno do sítio ativo e, com isto, sua adsorção, conforme podemos ver nas relações entre q ($\mu\text{mol/g}$) e $ER(\%)$:

pH	q ($\mu\text{mol/g}$)	ER(%)
ESFZEO4A0%		
5,5	Zn > Cu > Cd, 148 > 146 > 144	Cu > Cd > Zn, 83,4 > 80,7 > 79,1
5,6	Zn > Cu > Cd, 147 > 146 > 143	Cu > Cd > Zn, 83,4 > 80,7 > 79,1
5,5	Zn > Cu > Cd, 150 > 146 > 145	Cu > Cd > Zn, 83,4 > 81,2 > 80,6
5,5	Zn > Cu \geq Cd, 150 > 146 \geq 146	Cu > Cd > Zn, 83,4 > 81,7 > 80,6
ESFZEO4A25%		
5,6	Cu > Cd > Zn, 143 > 133 > 129	Cu > Cd > Zn, 81,6 > 75,0 > 69,3
5,5	Cu > Cd > Zn, 143 > 135 > 130	Cu > Cd > Zn, 81,6 > 75,4 > 69,3
ESFZEO4A50%		

RESULTADOS EXPERIMENTAIS: Determinação do Comportamento Cinético e de Equilíbrio na Adsorção de Metais Pesados nos Adsorventes Livres e Imobilizados

5,7	Cu > Cd > Zn, 161 > 140 > 127	Cu > Cd > Zn, 91,2 > 78,3 > 68,6
5,7	Cu > Cd > Zn, 161 > 139 > 129	Cu > Cd > Zn, 91,2 > 77,8 > 68,6
5,8	Cu > Cd > Zn, 164 > 148 > 136	Cu > Cd > Zn, 93,2 > 82,7 > 73,4
5,8	Cu > Cd > Zn, 164 > 145 > 136	Cu > Cd > Zn, 93,0 > 81,2 > 72,6

ESFZEO4A75%

5,8	Cu > Zn > Cd, 154 > 101 > 93	Cu > Zn > Cd, 87,7 > 54,0 > 52,3
5,8	Cu > Zn > Cd, 153 > 99 > 91	Cu > Zn > Cd, 86,9 > 53,2 > 50,8

ESFZEO4A100%

5,6	Cu > Zn > Cd, 157 > 101 > 86	Cu > Zn > Cd, 89,4 > 54,0 > 48,4
5,6	Cu > Zn > Cd, 159 > 102 > 89	Cu > Zn > Cd, 90,3 > 54,8 > 49,9

Essas relações nos mostram que as esferas de zeólita 4A - *Sargassum sp.* (10 g) com ou sem envelhecimento prévio, com um valor pH demasiadamente básico e na presença de uma força iônica têm sua capacidade adsortiva significativamente diminuída. Devemos lembrar que a capacidade adsortiva das partículas de ZEO4A e de BIOL, não imobilizadas, na solução F, atingem, respectivamente, um máximo em **pH = 4,56**, 5.290 μmol , equivalendo a 425 mg de Cd+Cu+Zn, com uma eficiência de remoção maior que 98% e em **pH = 4,69**, 3.160 μmol , equivalendo a 249 mg de Cd+Cu+Zn, com uma eficiência de remoção maior que 58%. É de se esperar, portanto, que a capacidade adsortiva atingida em ESFZEO4A(0% - 100%) e em ESFZEO4A(0% - 100%)E em **pH \geq 5,5** possa, em pH \cong 4,60, ser elevada substancialmente acima do máximo atingido de 4.480 μmol , equivalendo a 359 mg de Cd+Cu+Zn, com uma eficiência de remoção maior que 83%.

Esses resultados de ESFZEO4A(0% - 100%) nos mostram que o processo de imobilização das partículas de ZEO4A e de BIOL foi prejudicial às suas capacidades adsortivas. Contudo, as esferas de zeólita 4A - *Sargassum sp.* preservam uma capacidade adsortiva expressiva, que pode ser aumentada com o ajuste preciso do valor pH em torno de 4,6. Este aumento da capacidade adsortiva e a intro-

dução da biomassa *Sargassum sp.* compensam o custo de fabricação destas esferas, elevado pelo custo de processamento das partículas de zeólita 4A. Temos, pois, desenvolvido uma nova classe de adsorvente esférico, composto de um material cerâmico e de um material biológico, eficiente na captura dos metais pesados, presentes num efluente líquido industrial, cujo custo de produção é bastante competitivo.

Em resumo, podemos dizer que desenvolvemos sete (7) classes de adsorventes cerâmicos esféricos, apropriadas para o tratamento de um rejeito líquido industrial. Estes adsorventes possuem as seguintes características de adsorção:

- **ESFZEO4A0%E:** **Cd** (146 $\mu\text{mol/g}$ ou 16,4 mg/g) < **Cu** (146 $\mu\text{mol/g}$ ou 9,3 mg/g) < **Zn** (150 $\mu\text{mol/g}$ ou 9,8 mg/g) e **Zn** (80,6%) < **Cd** (81,7%) < **Cu** (83,4%), sendo que 10 g destas esferas adsorvem cerca de 355 mg de Cd+Cu+Zn em **pH = 5,3**, totalizando aproximadamente 4.420 μmol de Cd+Cu+Zn, com uma eficiência de remoção da ordem de 82%;
- **ESFZEO4A25%:** **Zn** (130 $\mu\text{mol/g}$ ou 8,5 mg/g) < **Cd** (135 $\mu\text{mol/g}$ ou 15,2 mg/g) < **Cu** (143 $\mu\text{mol/g}$ ou 9,1 mg/g) e **Zn** (69,3%) < **Cd** (75,4%) < **Cu** (81,6%), sendo que 10 g desta biomassa adsorvem cerca de 328 mg de Cd+Cu+Zn em **pH = 5,3**, totalizando aproximadamente 4.080 μmol de Cd+Cu+Zn, com uma eficiência de remoção da ordem de 75%;
- **ESFZEO4A50%E:** **Zn** (136 $\mu\text{mol/g}$ ou 8,9 mg/g) < **Cd** (148 $\mu\text{mol/g}$ ou 16,6 mg/g) < **Cu** (164 $\mu\text{mol/g}$ ou 10,4 mg/g) e **Zn** (73,4%) < **Cd** (82,7%) < **Cu** (93,2%), sendo que 10 g destas esferas adsorvem cerca de 360 mg de Cd+Cu+Zn em **pH = 5,6**, totalizando aproximadamente 4.480 μmol de Cd+Cu+Zn, com uma eficiência de remoção da ordem de 83%;
- **ESFZEO4A75%:** **Cd** (93 $\mu\text{mol/g}$ ou 10,5 mg/g) < **Zn** (101 $\mu\text{mol/g}$ ou 6,6 mg/g) < **Cu** (154 $\mu\text{mol/g}$ ou 9,8 mg/g) e **Cd** (35%) < **Zn** (55%) < **Cu** (87%), sendo que 10 g desta biomassa adsorvem cerca de 269 mg de Cd+Cu+Zn em **pH = 5,6**, totalizando aproximadamente 3.480 μmol de Cd+Cu+Zn, com uma eficiência de remoção da ordem de 62%;

- **ESFZEO4A100%:** **Cd** (89 $\mu\text{mol/g}$ ou 10,0 mg/g) < **Zn** (102 $\mu\text{mol/g}$ ou 6,7 mg/g) < **Cu** (159 $\mu\text{mol/g}$ ou 10,1 mg/g) e **Cd** (49,9%) < **Zn** (54,8%) < **Cu** (90,3%), sendo que 10 g desta biomassa adsorvem cerca de 268 mg de Cd+Cu+Zn em **pH = 5,4**, totalizando aproximadamente 3.500 μmol de Cd+Cu+Zn, com uma eficiência de remoção da ordem de 62%;
- **ESFALU01:** **Cd** (31 $\mu\text{mol/g}$ ou 3,5 mg/g) < **Zn** (46 $\mu\text{mol/g}$ ou 3,0 mg/g) < **Cu** (77 $\mu\text{mol/g}$ ou 4,9 mg/g) e **Cd** (17,5%) < **Zn** (24,7%) < **Cu** (44,6%), sendo que 10 g desta alumina adsorvem cerca de 114 mg de Cd+Cu+Zn em **pH = 4,95**, totalizando aproximadamente 1.540 μmol de Cd+Cu+Zn, com uma eficiência de remoção da ordem de 27%; e
- **ESFCAU400:** **Cd** (19,6 $\mu\text{mol/g}$ ou 2,2 mg/g) < **Zn** (36,9 $\mu\text{mol/g}$ ou 2,41 mg/g) < **Cu** (70,0 $\mu\text{mol/g}$ ou 4,45 mg/g) e **Zn** (19,8%) < **Cd** (11,0%) < **Cu** (40,1%), sendo que 10 g deste caulim adsorvem cerca de 91 mg de Cd+Cu+Zn em **pH = 4,77**, totalizando aproximadamente 1.270 μmol de Cd+Cu+Zn, com uma eficiência de remoção da ordem de 21%.

A introdução da biomassa *Sargassum sp.* numa matriz cerâmica resulta em dois benefícios para o adsorvente resultante. Torna a esfera adsorvente, como um todo, uma estrutura porosa mais aberta, já que as partículas de biomassa, uniformemente distribuídas na esfera, aumentam, substancialmente, a oclusão da solução aquosa do efluente industrial. Com isto, viabiliza um gradiente de concentração dos elementos metálicos em torno de um número maior de sítios ativos, o que propicia uma maior adsorção dos elementos metálicos pela esfera adsorvente. O segundo benefício está relacionado ao abaixamento do custo de produção destas esferas adsorventes, já que estamos minimizando o custo da matéria-prima e elevando a eficiência de captura dos metais pesados Cd, Cu e Zn pelo adsorvente resultante. Estamos convencidos que a atual eficiência de remoção (83%), atingida nas esferas adsorventes ESFZEO4A50%E, possa ser elevada, se a adsorção for realizada num $\text{pH} \cong 4,6$, não sendo, porém, a fixação deste valor pH a nossa meta, na continuidade dos trabalhos. Escolhemos, portanto, continuar os estudos de adsorção com as esferas adsorventes **ESFZEO4A50%E**.

6.3.4 Determinação do modelo químico mais ajustável aos dados experimentais de adsorção

Como vimos no estado da arte sobre adsorção, item 3.7.1, a descrição da relação entre a capacidade de captura, q , de um adsorvente e a concentração final (C_f) de equilíbrio do sorvato na solução aquosa de um efluente industrial é proporcionada pelos modelos Langmuir e Freundlich. O modelo Langmuir nos permite: - estimar o valor da capacidade máxima de saturação dos sítios ativos ($q_{m\acute{a}x.}$), onde este valor não pode ser atingido experimentalmente [73], como é o caso dos nossos experimentos; - estabelecer a afinidade do adsorvente pelo adsorvato através da determinação do parâmetro b , pelo qual o adsorvato de maior afinidade apresenta o maior valor de b [112]; - estabelecer se o adsorvente é eficaz no tratamento de soluções aquosas do efluente industrial, quando a concentração destas soluções for tão baixa quanto 10 mg/l, o que significa determinar se o valor da inclinação da reta resultante da regressão linear dos dados experimentais é elevado e, conseqüentemente, se o valor de b é baixo [124]; e - determinar o valor do parâmetro R , também via modelo Freundlich, de modo a verificar a adequação de um modelo de equilíbrio ou de outro para descrever a relação q versus C_f . Feitas estas considerações, mostramos os resultados dos testes de equilíbrio de adsorção realizados nos adsorventes **BIOL**, **ZEO4A**, **ESFEZE-O4A0%E** e **ESFZEO4A50%E**.

BIOMASSA SARGASSUM SP., BIOL

Tabela 6.3.4.1 e Tabela 6.3.4.2 resumem, respectivamente, as condições de execução dos testes de equilíbrio de adsorção realizados em BIOL e os valores encontrados para a capacidade adsortiva efetiva, q (mg/g), e a eficiência de remoção, $ER(\%)$, individual e total dos cátions Cd, Cu e Zn, sempre mantendo uma razão sólido/líquido (S/L) igual a 10 g/l.

Os valores médios de q (Tabela 6.3.4.2) e de C_f (Tabela 6.3.4.1), convertidos em $\mu\text{mol/g}$ e em $\mu\text{mol/l}$, respectivamente, deram origem às figuras representa-

Tabela 6.3.4.1 - Resultados da análise ICP/AES dos testes de equilíbrio de adsorção em BIOL.

C _T (mg/l)	Variáveis		BIOL					
	M(g)	pH	C _i (mg/l)			C _f (mg/l)		
			Cd	Cu	Zn	Cd	Cu	Zn
0,30	0,5040	4,95	11,2	5,7	7,2	2,5	0,26	3,5
0,30	0,5035	3,75	11,2	5,7	7,2	3,8	0,46	5,1
0,75	0,5036	5,85	21,4	13,3	13,7	5,3	0,58	5,8
0,75	0,5040	5,84	21,4	13,3	13,7	4,4	0,49	4,8
1,50	0,5052	6,02	46,1	33,0	26,8	9,0	0,98	7,6
1,50	0,5051	6,03	46,1	33,0	26,8	9,1	0,96	7,8
3,00	0,5060	5,43	92,2	60,4	59,5	23,4	2,5	26,9
3,00	0,5060	5,40	92,2	60,4	59,5	24,3	2,7	27,8
4,50	0,5040	4,85	149,5	90,9	90,2	57,7	7,1	55,0
4,50	0,5035	4,70	149,5	90,9	90,2	62,5	8,3	56,9
6,00	0,5050	5,43	201,2	111,83	122,24	74,4	8,1	58,4
6,00	0,5047	5,46	201,2	111,83	122,24	72,5	7,8	64,3

Soluções: A a F ; V = 0,05 l; T = 25 °C; t = 24 h.

Tabela 6.3.4.2 - Resultados da capacidade efetiva (q) de adsorção e da eficiência de remoção (ER) de metais pesados em BIOL nos testes de equilíbrio.

C _T (mg/l)	BIOL							
	q (mg/g)				ER (%)			
	Cd	Cu	Zn	Cd+Cu+Zn	Cd	Cu	Zn	Cd+Cu+Zn
0,30	0,86	0,54	0,37	1,77	77,7	95,4	51,4	74,0
0,30	0,73	0,52	0,21	1,46	66,1	91,9	29,2	61,2
0,75	1,60	1,26	0,78	3,64	75,2	95,6	57,7	75,9
0,75	1,69	1,27	0,88	3,84	79,4	96,3	65,0	80,0
1,50	3,67	3,17	1,90	8,72	80,5	97,0	71,6	83,4
1,50	3,66	3,17	1,90	8,73	80,3	97,1	70,9	83,1
3,00	6,80	5,72	3,22	15,74	74,6	95,9	54,8	75,1
3,00	6,71	5,71	3,13	15,55	73,6	95,5	53,3	74,2
4,50	9,1	8,3	3,50	20,90	61,4	92,2	39,0	63,8
4,50	8,6	8,2	3,30	20,10	58,2	90,9	36,9	61,4
6,00	12,6	10,3	6,30	29,20	63,0	92,8	52,2	67,6
6,00	12,8	10,3	5,70	28,80	64,0	93,0	47,4	66,8

Soluções: A a F; V = 0,05 l; T = 25 °C; t = 24 h.

tativas dos modelos Langmuir e Freundlich, exibidas a seguir.

Na Figura 6.3.4.1 mostramos a regressão linear dos dados experimentais de equilíbrio de adsorção segundo o modelo Langmuir, C_f (μmol/l) versus C_f/q

(g/l), gerada para Cd, Cu e Zn, individualmente, e para o somatório das suas contribuições na capacidade adsorptiva total de BIOL. A partir das equações de reta inseridas na Figura 6.3.4.1, obtivemos os parâmetros mostrados na Tabela 6.3.4.3, com os quais elaboramos algumas considerações. Vemos nesta tabela que os valores do parâmetro R são menores que 1 ($R_{Cd} = 0,88105$, $R_{Cu} = 0,7810$, $R_{Zn} = 0,45715$ e $R_{Cd+Cu+Zn} = 0,62016$). Logo, o ajuste matemático realizado não representa adequadamente os dados experimentais obtidos nos testes de equilíbrio de adsorção no nosso sistema

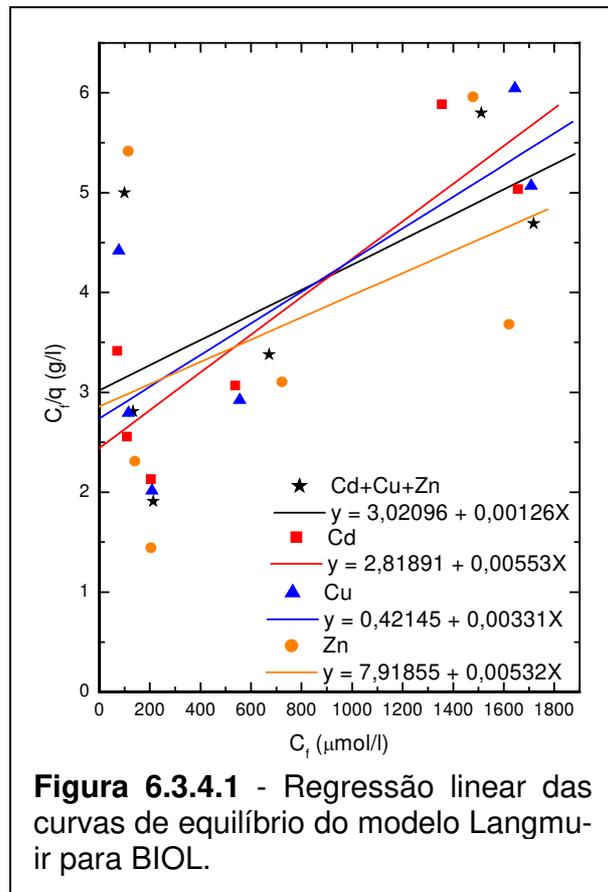


Figura 6.3.4.1 - Regressão linear das curvas de equilíbrio do modelo Langmuir para BIOL.

efluente industrial líquido sintético - BIOL. Significa, portanto, que pelo menos um dos requisitos já relatado do modelo Langmuir não está sendo atendido. De fato, a afinidade do nosso adsorvente pelos cátions metálicos Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} é particularmente influenciada pela sua elevada capacidade de retenção de líquido, o que favorece o aumento do acesso destes cátions metálicos aos sítios ativos de BIOL, com conseqüente aumento do gradiente de concentração dos cátions metálicos em torno dos sítios ativos, gradiente este reconhecido como a força pro-

Tabela 6.3.4.3 - Resultados da regressão linear dos dados experimentais do equilíbrio de adsorção em BIOL segundo o modelo Langmuir.

Elementos	Parâmetros			
	b	q_s (µmol/g)	R	Equação
Cd	$1,96 \cdot 10^{-3}$	181	0,881	$y = 2,81891 + 0,00553X$
Cu	$7,86 \cdot 10^{-3}$	302	0,781	$y = 0,42145 + 0,00331X$
Zn	$0,67 \cdot 10^{-3}$	188	0,457	$y = 7,91855 + 0,00532X$
Cd+Cu+Zn	$0,42 \cdot 10^{-3}$	794	0,620	$y = 3,02096 + 0,00126X$

motora de adsorção dos cátions metálicos no adsorvente. Nitidamente BIOL mostra uma afinidade desigual para Cd, Cu e Zn. De acordo com a regra do maior valor do parâmetro b , temos a seguinte ordem decrescente de afinidade: Cu ($7,86 \cdot 10^{-3}$) > Cd ($1,96 \cdot 10^{-3}$) > Zn ($0,67 \cdot 10^{-3}$). O baixo valor global do parâmetro b , $0,42 \cdot 10^{-3}$, obtido para a adsorção conjunta de Cd+Cu+Zn, aliada a uma elevada capacidade adsortiva, expressa por um $q_{\text{máx.}} = 794 \mu\text{mol/g}$, mostra que nossa BIOL atende o requisito de um bom adsorvente. Significa que ela realiza uma rápida captura inicial dos três metais e, assim fazendo, facilita o projeto de colunas de adsorção, diminuindo o volume útil destas colunas, volume este necessário para assegurar uma adsorção eficiente e econômica [121, 124].

Na Figura 6.3.4.2 mostramos os dados experimentais para Cd+Cu+Zn e o seu ajuste às isotermas teóricas do modelo Langmuir, C_f ($\mu\text{mol/l}$) versus q ($\mu\text{mol/g}$), obtidas com auxílio da equação 3.7.1.2, com os valores de b e $q_{\text{máx.}}$ mostrados na Tabela 6.3.4.3. O formato desta isoterma se ajusta bem ao tipo 1 da classificação BET. Em outras palavras, a presença de outros metais (leves e/ou pesados) faz com que a forma desta curva de adsorção mude, crescendo lentamente, porém mantendo uma capacidade máxima, assintótica, de adsorção constante para grandes concentrações de metais competitivos. Esta característica da isoterma, aliada com o baixo valor R encontrado, sugere que os sítios ativos da nossa BIOL não são homogêneos e que ela possuiria alguns sítios específicos para certos metais [84]. Logo, o

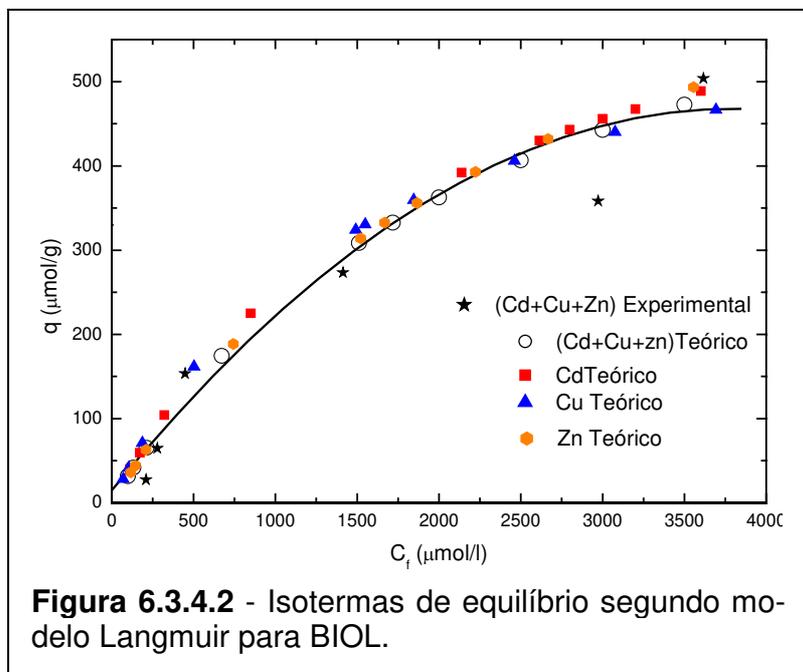
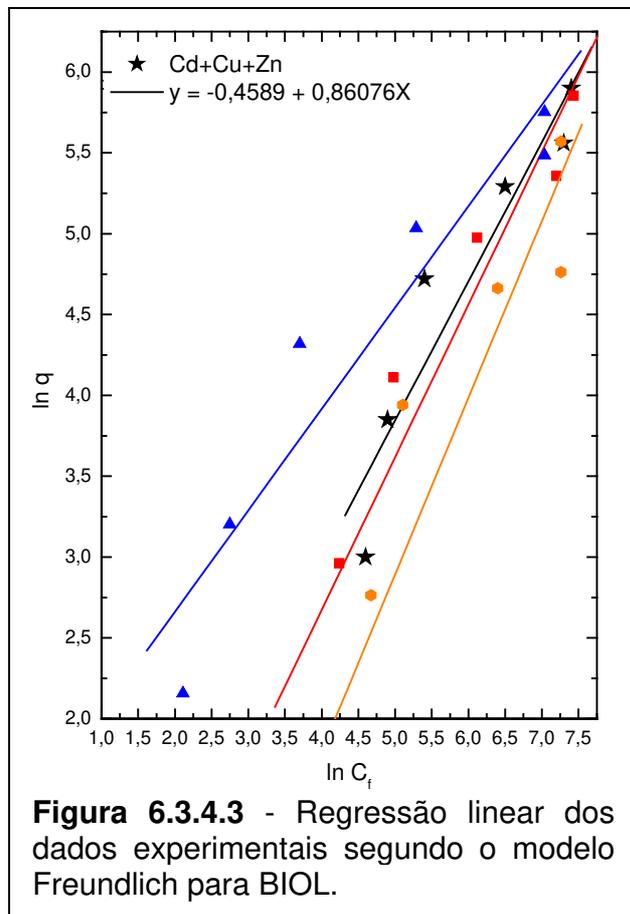


Figura 6.3.4.2 - Isotermas de equilíbrio segundo modelo Langmuir para BIOL.

processo de biossorção em BIOL seria complexo, onde os metais se ligariam a

múltiplos sítios e, portanto, seria melhor representado pelo modelo Freundlich [103].

De fato, nossos dados experimentais se ajustam melhor ao modelo Freundlich, conforme mostra a Figura 6.3.4.3. A partir das equações de reta, resultantes da regressão linear dos dados experimentais, determinamos os parâmetros k , n e R (veja Tabela 6.3.4.4). Obtivemos valores de $R \leq 1$: $R_{Cd} = 0,96833$, $R_{Cu} = 0,95330$, $R_{Zn} = 0,8959$ e $R_{Cd+Cu+Zn} = 0,94691$. Isto significa que no nosso sistema (efluente líquido industrial sintético - BIOL) os sítios ativos do adsorvente (BIOL) não possuem igual afinidade pelo adsorvato, com os sítios ativos com maior afinidade sendo ocupados primeiro e os de menor afinidade sendo



ocupados depois [55, 66, 112, 117, 121, 124, 141]. O parâmetro k nos mostra que BIOL apresenta a seguinte ordem decrescente de capacidade de adsorção: $k_{Cu} (3,35) > k_{Cd} (0,74) > k_{Zn} (0,28)$. A intensidade de adsorção é maior para o Cd, conforme mostra a seguinte relação: $n_{Cd} (1,2783) > n_{Cu} (1,2192) > n_{Zn} (1,2004)$.

Na Figura 6.3.4.4 mostramos os dados experimentais para Cd+Cu+Zn e o seu ajuste às isotermas teóricas do modelo Freundlich, $C_f^{1/n}$ ($\mu\text{mol/l}$) versus q ($\mu\text{mol/g}$), obtidas com auxílio da equação 3.7.1.7 e com os valores de k e n mostrados na Tabela 6.3.4.4.

Vemos, portanto, que nossa biomassa *Sargassum sp.*, BIOL, composta de partículas provenientes do fruto, das folhas e do caule ao invés de partículas provenientes apenas do caule desta biomassa, como descrito na referência [108],

mantém uma capacidade máxima de adsorção elevada, **794 $\mu\text{mol/g}$** , valor este da mesma ordem de grandeza daquele obtido para a adsorção só de Cd ($750 \mu\text{mol/g}$) ou só de Cu ($900 \mu\text{mol/g}$), conforme reportado na literatura [108] e mostrado na Tabela 6.3.2.3.

Tabela 6.3.4.4 - Resultados da regressão linear dos dados experimentais do equilíbrio de adsorção em BIOL segundo o modelo Freundlich.

Elementos	Parâmetros			
	K	n	R	Equação
Cd	0,74	1,2783	0,96833	$y = -0,30586 + 0,78227X$
Cu	3,35	1,2192	0,9533	$y = 1,20841 + 0,82018X$
Zn	0,28	1,2004	0,8959	$y = -1,28843 + 0,83305X$
Cd+Cu+Zn	0,63	1,1618	0,94691	$y = -0,4589 + 0,86076X$

ZEÓLITA 4A, ZEO4A

Tabela 6.3.4.5 e Tabela 6.3.4.6 resumem, respectivamente, as condições de execução dos testes de equilíbrio de adsorção realizados em ZEO4A e os valores encontrados para a capacidade adsorptiva efetiva, **q (mg/g)**, e a eficiência de remoção, **ER(%)**, individual e total dos cátions Cd, Cu e Zn, sempre mantendo uma **razão sólido/líquido (S/L)** igual a 10 g/l.

Os valores médios de q (Tabela 6.3.4.6) e de C_f (Tabela 6.3.4.5), convertidos em $\mu\text{mol/g}$ e em $\mu\text{mol/l}$, res-

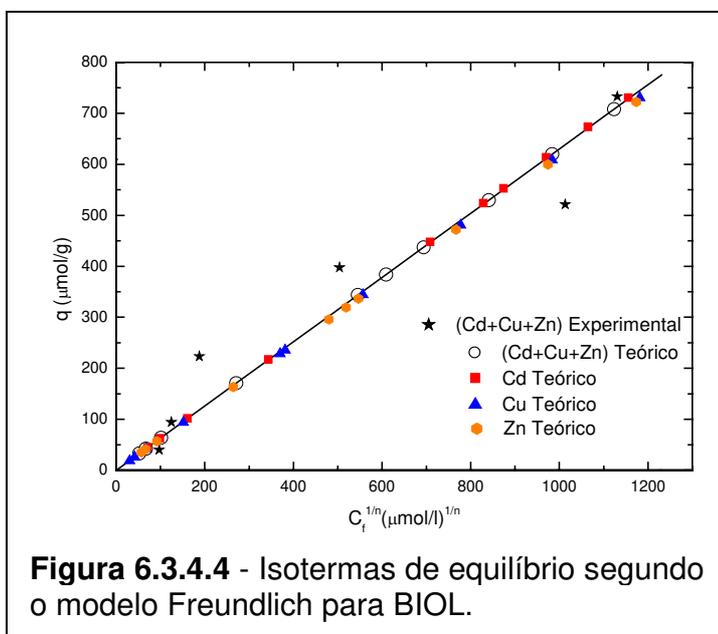


Figura 6.3.4.4 - Isotermas de equilíbrio segundo o modelo Freundlich para BIOL.

pectivamente, deram origem às figuras representativas dos modelos de equilíbrio de Langmuir e de Freundlich, exibidas a seguir.

Tabela 6.3.4.5 - Resultados da análise ICP/AES dos testes de equilíbrio de adsorção em ZEO4A.

C_T (mg/l)	Variáveis		ZEO4A					
	M(g)	pH	C_i (mg/l)			C_f (mg/l)		
			Cd	Cu	Zn	Cd	Cu	Zn
0,30	0,5040	5,22	11,2	5,7	7,2	0,20	0,20	0,34
0,30	0,5019	5,22	11,2	5,7	7,2	0,20	0,20	0,35
0,75	0,5056	5,50	21,4	13,3	13,7	0,30	0,20	0,47
0,75	0,5035	5,43	21,4	13,3	13,7	0,26	0,20	0,44
1,50	0,5048	6,13	46,1	33,0	26,8	0,41	0,24	0,48
1,50	0,5048	6,15	46,1	33,0	26,8	0,53	0,32	0,55
3,00	0,5036	5,40	92,2	60,4	59,5	0,73	0,65	1,00
3,00	0,5033	5,35	92,2	60,4	59,5	1,20	0,90	1,20
4,50	0,5040	4,86	149,5	90,9	90,2	2,50	2,40	4,70
4,50	0,5020	5,07	149,5	90,9	90,2	2,30	2,20	3,10
6,00	0,5058	5,50	201,2	111,83	122,24	2,60	2,80	3,80
6,00	0,5062	5,53	201,2	111,83	122,24	2,40	2,60	3,70

Soluções: A a F ; V = 0,05 l; T = 25 °C; t = 24 h.

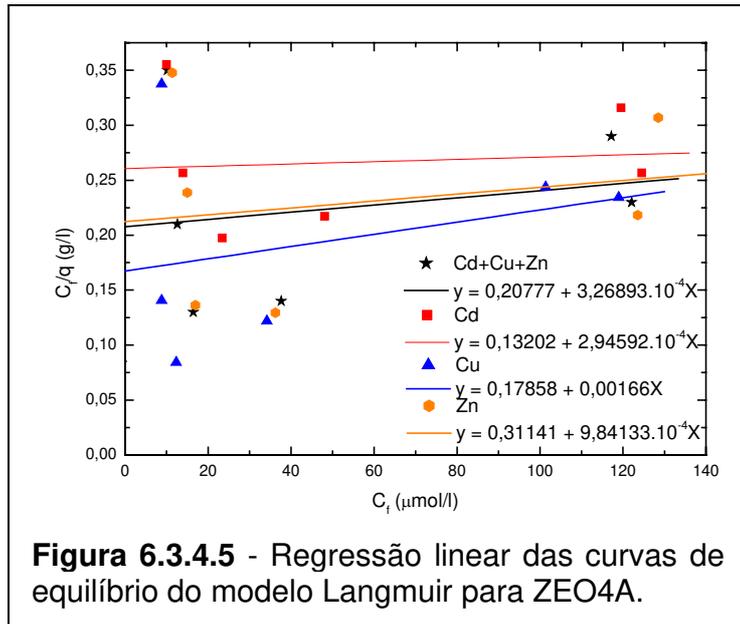
Tabela 6.3.3.6 - Resultados da capacidade efetiva (q) de adsorção e da eficiência de remoção (ER) de metais pesados em ZEO4A nos testes de equilíbrio.

C_T (mg/l)	ZEO4A							
	q (mg/g)				ER (%)			
	Cd	Cu	Zn	Cd+Cu+Zn	Cd	Cu	Zn	Cd+Cu+Zn
0,30	1,09	0,55	0,68	2,32	98,21	96,49	95,28	96,93
0,30	1,10	0,55	0,68	2,33	98,21	96,49	95,14	96,89
0,75	2,09	1,30	1,31	4,70	98,60	98,50	96,57	98,00
0,75	2,10	1,30	1,32	4,72	98,79	98,50	96,79	98,14
1,50	4,53	3,24	2,61	10,38	99,11	99,27	98,21	98,93
1,50	4,51	3,24	2,60	10,35	98,85	99,03	97,95	98,68
3,00	9,09	5,94	5,82	20,85	99,21	98,92	98,32	98,88
3,00	9,04	5,91	5,80	20,75	98,70	98,51	97,98	98,44
4,50	14,58	8,78	8,48	31,84	98,33	97,36	94,79	97,10
4,50	14,66	8,83	8,68	32,17	98,46	97,58	96,56	97,70
6,00	19,63	10,78	11,71	42,12	98,71	97,50	96,89	97,89
6,00	19,64	10,79	11,71	42,14	98,81	97,68	96,97	98,00

Soluções: A a F ; V = 0,05 l; T = 25 °C; t = 24 h.

Na Figura 6.3.4.5 mostramos a regressão linear dos dados experimentais de equilíbrio de adsorção segundo o modelo Langmuir, C_f ($\mu\text{mol/l}$) versus C_i/q (g/l), gerada para Cd, Cu e Zn, individualmente, e para o somatório das suas con-

tribuições na capacidade adsortiva total de ZEO4A. A partir das equações de reta inseridas na Figura 6.3.4.5, obtivemos os parâmetros mostrados na Tabela 6.3.4.7, com os quais elaboramos algumas considerações. Vemos nesta tabela que os valores do parâmetro R são menores que 1



($R_{Cd} = 0,09144$, $R_{Cu} = 0,29246$, $R_{Zn} = 0,19622$ e $R_{Cd+Cu+Zn} = 0,20237$). Logo, o ajuste matemático realizado não representa adequadamente os dados experimentais obtidos nos testes de equilíbrio de adsorção no nosso sistema efluente industrial líquido sintético - ZEO4A. Significa, portanto, que pelo menos um dos requisitos já relatado do modelo Langmuir não está sendo atendido. De fato, a afinidade do nosso adsorvente pelos cátions metálicos Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} é particularmente influenciada pela sua alta capacidade de retenção de líquido bem como pela sua estrutura de poros de rede aberta, o que favorece o aumento do acesso destes cátions metálicos aos sítios ativos de ZEO4A, com conseqüente aumento do gradiente de concentração dos cátions metálicos em torno dos sítios ativos, gradiente este reconhecido como a força promotora de adsorção dos cátions metálicos no adsorvente. Nitidamente ZEO4A mostra uma afinidade desigual para

Tabela 6.3.4.7 - Resultados da regressão linear dos dados experimentais do equilíbrio de adsorção em ZEO4A segundo o modelo Langmuir.

Elementos	Parâmetros			
	b	q_s (µmol/g)	R	Equação
Cd	$2,23 \cdot 10^{-3}$	3.395	0,09144	$y = 0,13202 + 2,94592 \cdot 10^{-4}X$
Cu	$9,30 \cdot 10^{-3}$	602	0,29246	$y = 0,17858 + 0,00166X$
Zn	$3,16 \cdot 10^{-3}$	1.016	0,19622	$y = 0,31141 + 9,84133 \cdot 10^{-4}X$
Cd+Cu+Zn	$1,57 \cdot 10^{-3}$	3.059	0,20237	$y = 0,20777 + 3,26893 \cdot 10^{-4}X$

Cd, Cu e Zn. De acordo com a regra do maior valor do parâmetro b , temos a seguinte ordem decrescente de afinidade: Cu ($9,30 \cdot 10^{-3}$) \gg Zn ($3,16 \cdot 10^{-3}$) $>$ Cd ($2,23 \cdot 10^{-3}$). O baixo valor global do parâmetro b , $1,57 \cdot 10^{-3}$, obtido para a adsorção conjunta de Cd+Cu+Zn, aliada a uma elevada capacidade adsorptiva, expressa por um $q_{\text{máx.}} = 3.059 \mu\text{mol/g}$, mostra que nossa ZEO4A atende o requisito de um bom adsorvente. Significa que ela realiza uma rápida captura inicial dos três metais e, assim fazendo, facilita o projeto de colunas de adsorção, diminuindo o volume útil destas colunas, volume este necessário para assegurar uma adsorção eficiente e econômica [121, 124].

Na Figura 6.3.4.6 mostramos os dados experimentais para Cd+Cu+Zn e o seu ajuste às isothermas teóricas do modelo Langmuir, C_f ($\mu\text{mol/l}$) versus q ($\mu\text{mol/g}$), obtidas com auxílio da equação 3.7.1.2, com os valores de b e $q_{\text{máx.}}$ mostrados na Tabela 6.3.4.7. Note que a curva teórica do Cu se destaca fortemente, coerente com sua elevada afinidade por ZEO4A. O formato destas isothermas se ajusta bem ao tipo 1 da classificação BET. Em outras palavras, a presença de outros metais (leves e/ou pesados) faz com que a forma destas curvas de adsorção mude, crescendo lentamente, porém mantendo uma capacidade máxima, assintótica, de adsorção constante para grandes concentrações de metais competitivos. Esta característica da isoterma, aliada com o baixo valor R encontrado, sugere que os sítios ativos da nossa ZEO4A não são homogêneos e que ela também possuiria alguns sítios específicos para certos metais [84].

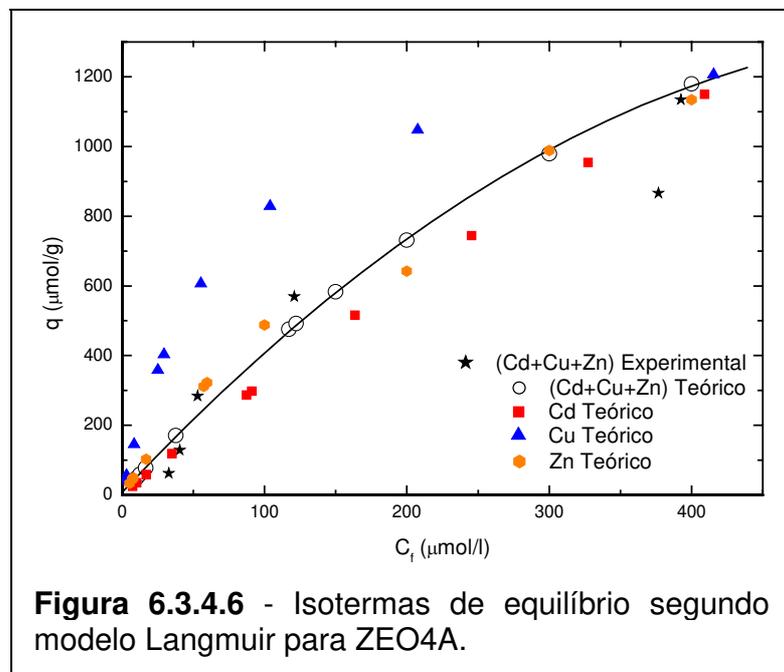
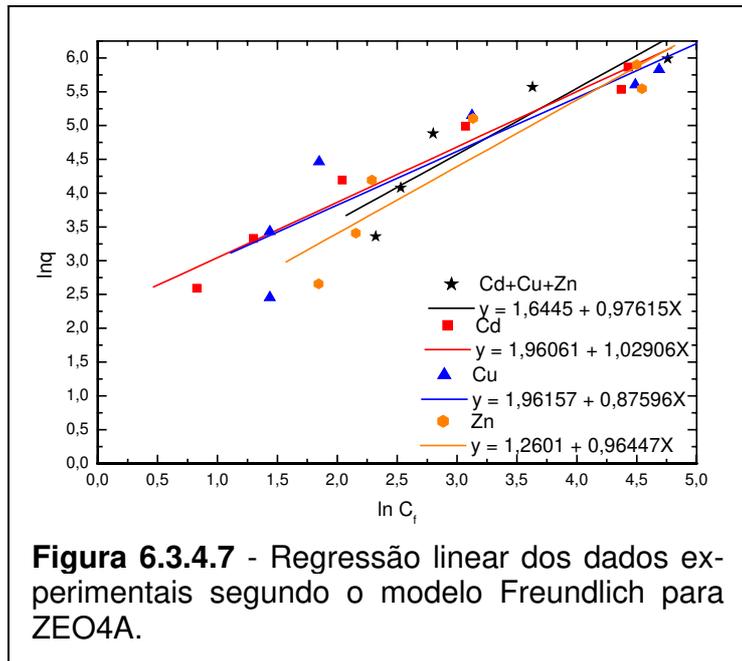


Figura 6.3.4.6 - Isothermas de equilíbrio segundo modelo Langmuir para ZEO4A.

Logo, o processo de adsorção em ZEO4A seria complexo, onde os metais se liga-

riam a múltiplos sítios e, portanto, também seria melhor representado pelo modelo Freundlich.

De fato, nossos dados experimentais se ajustam melhor ao modelo Freundlich, conforme mostra a Figura 6.3.4.7. A partir das equações de reta, resultantes da regressão linear dos dados experimentais, determinamos os

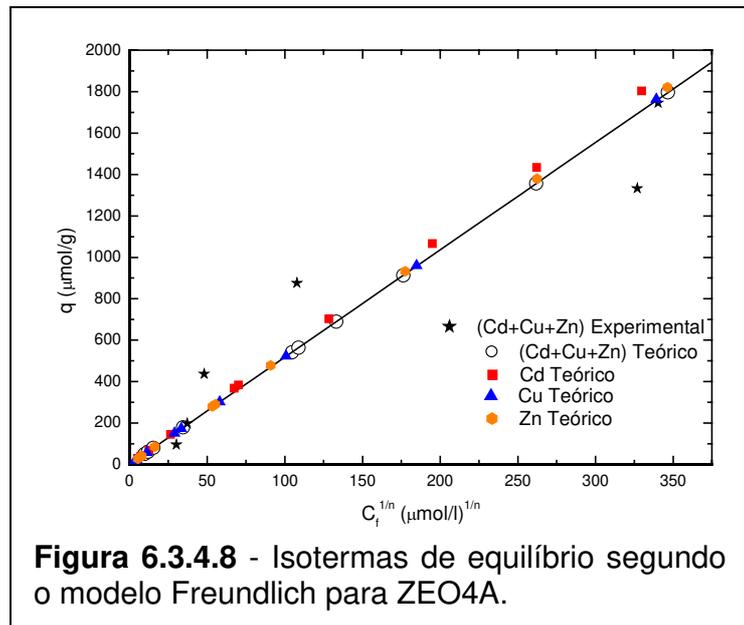


parâmetros **k**, **n** e **R** (veja Tabela 6.3.4.8). Obtivemos valores de $R \leq 1$: $R_{Cd} = 0,98028$, $R_{Cu} = 0,89899$, $R_{Zn} = 0,92945$ e $R_{Cd+Cu+Zn} = 0,90999$. Isto significa que também no nosso sistema (efluente líquido industrial sintético - ZEO4A) os sítios ativos do adsorvente (ZEO4A) não possuem igual afinidade pelo adsorvato, com os sítios ativos com maior afinidade sendo ocupados primeiro e os de menor afinidade sendo ocupados depois, como observado em BIOL [55, 66, 112, 117, 121, 124, 141]. O parâmetro **k** nos mostra que ZEO4A apresenta a seguinte ordem decrescente de capacidade de adsorção: $k_{Cu} (8,12) > k_{Cd} (7,10) > k_{Zn} (3,66)$. A intensidade de adsorção é maior para o Cu, conforme mostra a seguinte relação: $n_{Cu} (1,1416) > n_{Zn} (1,0368) > n_{Cd} (0,9718)$.

Tabela 6.3.4.8 - Resultados da regressão linear dos dados experimentais do equilíbrio de adsorção em ZEO4A segundo o modelo Freundlich.

Elementos	Parâmetros			
	K	n	R	Equação
Cd	7,10	0,9718	0,98028	$y = 1,96061 + 1,02906X$
Cu	8,12	1,1416	0,89899	$y = 1,96157 + 0,87596X$
Zn	3,66	1,0368	0,92945	$y = 1,2601 + 0,96447X$
Cd+Cu+Zn	5,18	1,0244	0,90999	$y = 1,6445 + 0,97615X$

Na Figura 6.3.4.8 mostramos os dados experimentais para Cd+Cu+Zn e o seu ajuste às isothermas teóricas do modelo Freundlich, $C_f^{1/n}$ ($\mu\text{mol/l}$) versus q ($\mu\text{mol/g}$), obtidas com auxílio da equação 3.7.1.7 e com os valores de k e n mostrados na Tabela 6.3.4.8.



Vemos, portanto, que nossa zeólita 4A, ZEO4A, possui uma capacidade máxima de adsorção elevada, **3.059 $\mu\text{mol/g}$** , valor este superior ao determinado para uma zeólita 4A comercial, 2.525 $\mu\text{mol/g}$, também para uma solução mista, no caso de Co+Cr+Cu+Ni+Zn [32] e ao valor determinado para uma zeólita 4A de fórmula química $1,087\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,99\text{SiO}_2 \cdot 4,56 \text{H}_2\text{O}$ (nossa ZEO4A tem a fórmula química $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,85\text{SiO}_2 \cdot 5,1\text{H}_2\text{O}$, portanto mais rica em sítios trocáveis), 2.710 $\mu\text{mol/g}$ e 2.250 $\mu\text{mol/g}$, respectivamente, para soluções monometais de Cd e Cu [33].

ESFERAS DE ZEÓLITA 4A, ESFZEO4A0%E

Tabela 6.3.4.9 e Tabela 6.3.4.10 resumem, respectivamente, as condições de execução dos testes de equilíbrio de adsorção realizados em ESFZEO4A0%E e os valores encontrados para a capacidade adsortiva efetiva, **q (mg/g)**, e a eficiência de remoção, **ER(%)**, individual e total dos cátions Cd, Cu e Zn, sempre mantendo uma **razão sólido/líquido (S/L)** igual a 10 g/l.

Os valores médios de q (Tabela 6.3.4.10) e de C_f (Tabela 6.3.4.9), convertidos em $\mu\text{mol/g}$ e em $\mu\text{mol/l}$, respectivamente, deram origem às figuras repre-

Tabela 6.3.4.9 - Resultados da análise ICP/AES dos testes de equilíbrio de adsorção em ESFZEO4A0%E.

C _T (mg/l)	Variáveis		ESFZEO4A0%E					
	M(g)	pH	C _i (mg/l)			C _f (mg/l)		
			Cd	Cu	Zn	Cd	Cu	Zn
0,30	0,5023	5,00	11,2	5,7	7,2	0,57	0,62	0,85
0,30	0,5040	4,90	11,2	5,7	7,2	0,59	0,62	0,83
0,75	0,5043	4,98	21,4	13,3	13,7	1,43	1,77	1,37
0,75	0,5032	4,99	21,4	13,3	13,7	1,43	1,77	1,37
1,50	0,5034	4,70	46,1	33,0	26,8	4,06	4,82	2,60
1,50	0,5032	4,70	46,1	33,0	26,8	4,15	4,95	2,68
3,00	0,5044	4,73	92,2	60,4	59,5	10,8	10,2	7,70
3,00	0,5040	4,65	92,2	60,4	59,5	11,7	10,4	7,90
4,50	0,5048	4,87	149,5	90,9	90,2	21,2	16,1	14,5
4,50	0,5025	4,80	149,5	90,9	90,2	22,1	16,1	14,5
6,00	0,5050	4,97	201,2	111,83	122,24	37,2	22,4	24,4
6,00	0,5070	5,03	201,2	111,83	122,24	35,2	20,3	23,4

Soluções: A a F ; V = 0,05 l; T = 25 °C; t = 24 h.

Tabela 6.3.4.10 - Resultados da capacidade efetiva (q) de adsorção e da eficiência de remoção (ER) de metais pesados em ESFZEO4A0%E nos testes de equilíbrio.

C _T (mg/l)	ESFZEO4A0%E							
	q (mg/g)				ER (%)			
	Cd	Cu	Zn	Cd+Cu+Zn	Cd	Cu	Zn	Cd+Cu+Zn
0,30	1,06	0,51	0,63	2,20	94,9	89,1	88,2	91,5
0,30	1,05	0,50	0,63	2,18	94,7	89,1	88,5	91,5
0,75	1,98	1,14	1,22	4,34	93,3	86,7	90,0	90,6
0,75	1,98	1,15	1,23	4,36	93,3	86,7	90,9	90,6
1,50	4,18	2,80	2,40	9,38	91,2	85,4	90,3	89,2
1,50	4,17	2,79	2,40	9,36	91,0	85,0	90,0	88,9
3,00	8,07	4,98	5,13	18,18	88,3	83,1	87,1	86,5
3,00	7,99	4,96	5,12	18,07	87,3	82,8	86,7	85,9
4,50	12,71	7,41	7,50	27,62	85,8	82,3	83,9	84,3
4,50	12,68	7,44	7,53	27,65	85,2	82,3	83,9	84,1
6,00	16,24	8,85	9,69	34,78	81,5	80,0	80,0	80,7
6,00	16,37	9,03	9,75	35,15	82,5	81,8	80,8	81,9

Soluções: A a F; V = 0,05 l; T = 25 °C; t = 24 h.

sentativas dos modelos de equilíbrio de Langmuir e de Freundlich, exibidas a seguir.

Na Figura 6.3.4.9 mostramos a regressão linear dos dados experimentais

de equilíbrio de adsorção segundo o modelo Langmuir, C_f ($\mu\text{mol/l}$) versus C_f/q (g/l), gerada para Cd, Cu e Zn, individualmente, e para o somatório das suas contribuições na capacidade adsorptiva total de ESFZE-O4A0%E. A partir das equações de reta inseridas na Figura 6.3.4.9, obtivemos os parâmetros mostrados na Tabela 6.3.4.11, com os quais elaboramos algumas considerações. Vemos nesta tabela que os valores do parâmetro R são muito próximos de 1 ($R_{\text{Cd}} = 0,98719$, $R_{\text{Cu}} = 0,95216$, $R_{\text{Zn}} = 0,97909$ e $R_{\text{Cd+Cu+Zn}} = 0,99147$). Logo, o ajuste matemático realizado representa adequadamente os dados experimentais obtidos nos testes de equi-

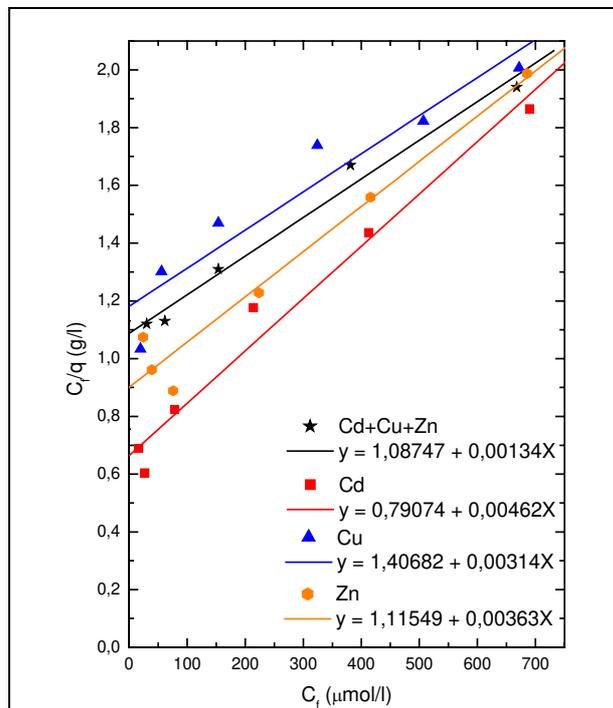


Figura 6.3.4.9 - Regressão linear das curvas de equilíbrio do modelo Langmuir para ESFZEO4A0%E.

líbrio de adsorção no nosso sistema efluente industrial líquido sintético - ESFZE-O4A0%E. Significa, portanto, que os requisitos já relatados do modelo Langmuir estão sendo atendidos. No entanto, devemos lembrar que os dados experimentais de adsorção das partículas de zeólita 4A não imobilizadas se ajustam melhor ao modelo Freundlich. Temos, aqui, portanto, um claro efeito das nanopartículas de alumina, usadas como cola das partículas da zeólita 4A. Ao ocupar os

Tabela 6.3.4.11 - Resultados da regressão linear dos dados experimentais do equilíbrio de adsorção em ESFZEO4A0%E segundo o modelo Langmuir.

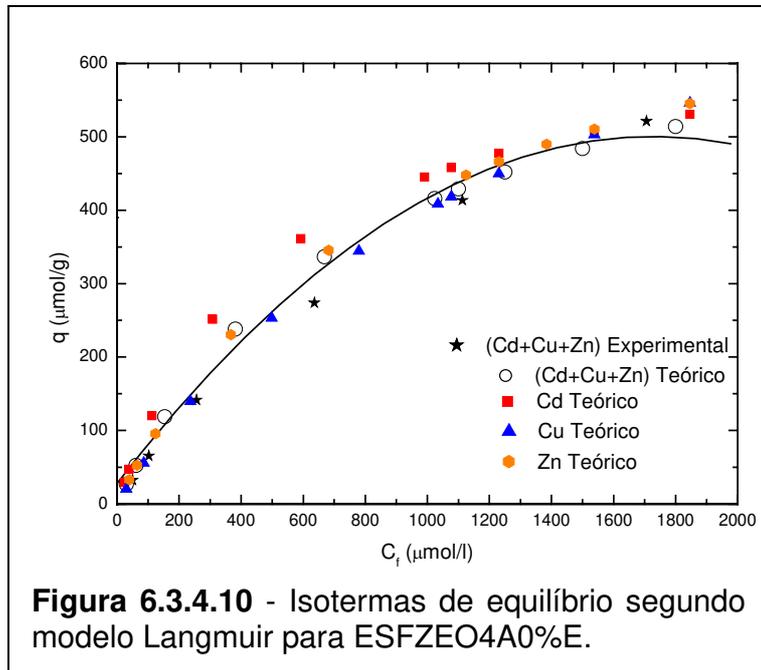
Elementos	Parâmetros			
	b	q_s ($\mu\text{mol/g}$)	R	Equação
Cd	$5,84 \cdot 10^{-3}$	216	0,98719	$y = 0,79074 + 0,00462X$
Cu	$2,23 \cdot 10^{-3}$	318	0,95216	$y = 1,40682 + 0,00314X$
Zn	$3,25 \cdot 10^{-3}$	275	0,97909	$y = 1,11549 + 0,00363X$
Cd+Cu+Zn	$1,23 \cdot 10^{-3}$	746	0,99147	$y = 1,08747 + 0,00134X$

poros e canais da estrutura de rede da zeólita 4A, estas nanopartículas de alumina limitam a quantidade (de $q_{\text{máx.}} = 3.059 \mu\text{mol/g}$ antes para $q_{\text{máx.}} = 746 \mu\text{mol/g}$ depois da imobilização) e a maneira (formando predominantemente monocamadas) de adsorção dos metais pesados nestes poros e canais. A presença das nanopartículas de alumina altera, também, a afinidade das partículas de zeólita 4A, presentes na nossa esfera de zeólita 4A envelhecida, pelos cátions metálicos Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} . A referida obstrução nitidamente interfere na afinidade do nosso adsorvente pelos metais Cd, Cu e Zn. A maior chance de adsorção passa a ser dos elementos que têm o menor raio de hidratação ($R_{\text{Cu}}, 4,19 \text{ \AA} < R_{\text{Zn}}, 4,3 \text{ \AA} < R_{\text{Cd}}, 5,5 \text{ \AA}$ [13, 24, 27, 32, 34]) e/ou a maior capacidade de perder água de hidratação, em função da menor energia de hidratação ($\text{Cd}, -1.800 \text{ kJmol}^{-1} < \text{Zn}, -2.046 \text{ kJmol}^{-1} < \text{Cu}, -2.100 \text{ kJmol}^{-1}$ [179]). Assim, de acordo com a regra do maior valor do parâmetro b , temos a seguinte ordem decrescente de afinidade antes ($\text{Cu} (9,30 \cdot 10^{-3}) \gg \text{Zn} (3,16 \cdot 10^{-3}) > \text{Cd} (2,23 \cdot 10^{-3})$) e após ($\text{Cd} (5,84 \cdot 10^{-3}) \gg \text{Zn} (3,25 \cdot 10^{-3}) > \text{Cu} (2,23 \cdot 10^{-3})$) imobilização das partículas de ZEO4A. Esta afinidade continua sendo influenciada pela alta capacidade de retenção de líquido na estrutura de rede de nossa ESFZEO4A0%E, apesar de não termos, agora, uma estrutura de poros de rede plenamente aberta para favorecer o aumento do acesso destes cátions metálicos aos sítios ativos de ZEO4A, com conseqüente aumento do gradiente de concentração dos cátions metálicos em torno dos sítios ativos, gradiente este reconhecido como a força promotora de adsorção dos cátions metálicos no adsorvente. O baixo valor global do parâmetro b , $1,23 \cdot 10^{-3}$, obtido para a adsorção conjunta de Cd+Cu+Zn, aliada a uma capacidade adsorptiva apreciável, expressa por um $q_{\text{máx.}} = 746 \mu\text{mol/g}$, mostra que nossa ESFZEO4A0%E continua a atender o requisito de um bom adsorvente, se o comparamos com o valor da biomassa *Sargassum sp.* livre ($q_{\text{máx.}} = 794 \mu\text{mol/g}$). Significa que ESFZEO4A0%E realiza uma rápida captura inicial dos três metais e, assim fazendo, facilita o projeto de colunas de adsorção, diminuindo o volume útil destas colunas, volume este necessário para assegurar uma adsorção eficiente e econômica [121, 124].

Na Figura 6.3.4.10 mostramos os dados experimentais para Cd+Cu+Zn e o seu ajuste às isothermas teóricas do modelo Langmuir, $C_f (\mu\text{mol/l})$ versus

q ($\mu\text{mol/g}$), obtidas com auxílio da equação 3.7.1.2 e com os valores de b e $q_{\text{máx}}$.

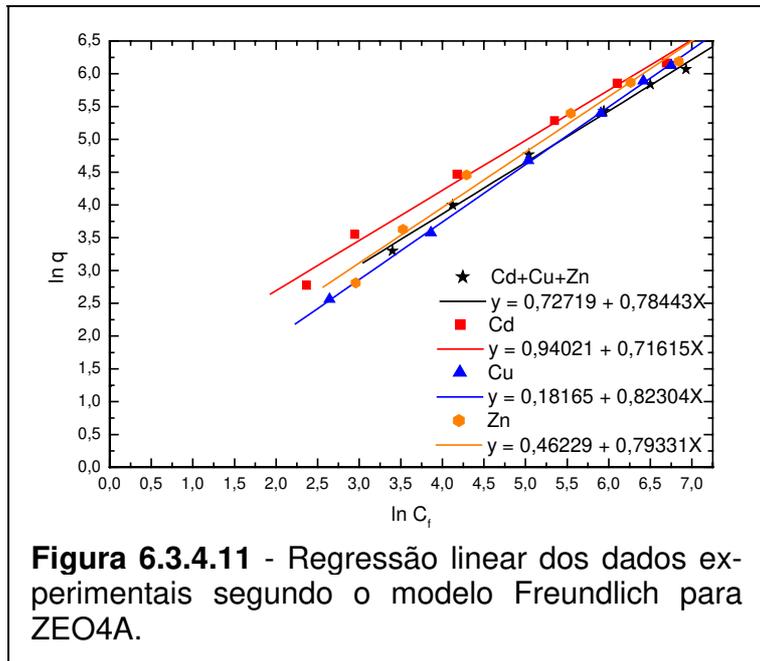
mostrados na Tabela 6.3.4.11. Note que a curva teórica do Cd se destaca claramente, coerente com sua elevada afinidade por ESFZEO4A0%E. O formato destas isotermas se ajusta bem ao tipo 1 da classificação BET. Em outras palavras, a presença de outros metais (leves e/ou pesados) faz com que a forma des-



tas curvas de adsorção mude, crescendo lentamente, porém mantendo uma capacidade máxima, assintótica, de adsorção constante para grandes concentrações de metais competitivos. Esta característica da isoterma agora, no entanto, está aliada com altos valores de R , indicando que os sítios ativos da nossa ESFZEO4A0%E são homogêneos e que ela não possuiria sítios específicos para certos metais. Mas estes sítios específicos continuam a existir, dando ao processo de adsorção em ESFZEO4A0%E, pelo menos parcialmente, um caráter complexo, onde os metais se ligariam a múltiplos sítios e, portanto, poderia ser representado, também, pelo modelo Freundlich, como demonstramos a seguir.

De fato, nossos dados experimentais se ajustam um pouco melhor ao modelo Freundlich, conforme mostra a Figura 6.3.4.11. A partir das equações de reta, resultantes da regressão linear dos dados experimentais, determinamos os parâmetros k , n e R (veja Tabela 6.3.4.12). Obtivemos valores de $R \leq 1$: $R_{\text{Cd}} = 0,99513$, $R_{\text{Cu}} = 0,99975$, $R_{\text{Zn}} = 0,98937$ e $R_{\text{Cd+Cu+Zn}} = 0,99752$. Isto significa que no nosso sistema (efluente líquido industrial sintético - ESFZEO4A0%) parte dos sítios ativos do adsorvente (ESFZEO4A0%E) não possui igual afinidade pelo adsorvato, com os sítios ativos com maior afinidade sendo ocupados primeiro e os

de menor afinidade sendo ocupados depois, como observado em BIOL [55, 66, 112, 117, 121, 124, 141]. O parâmetro k nos mostra que ESFZEO4A0%E apresenta a seguinte ordem decrescente de capacidade de adsorção: $k_{Cd} (2,5605) > k_{Zn} (1,5877) > k_{Cu} (1,4570)$. A intensidade de adsorção é maior para



o Cd, conforme mostra a seguinte relação: $n_{Cd} (1,40) > n_{Zn} (1,26) > n_{Cu} (1,22)$.

Tabela 6.3.4.12 - Resultados da regressão linear dos dados experimentais do equilíbrio de adsorção em ESFZEO4A0%E segundo o modelo Freundlich.

Elementos	Parâmetros			
	K	n	R	Equação
Cd	2,5605	1,40	0,99513	$y = 0,94021 + 0,71615X$
Cu	1,4570	1,22	0,99975	$y = 0,18165 + 0,82304X$
Zn	1,5877	1,26	0,98937	$y = 0,46229 + 0,79331X$
Cd+Cu+Zn	2,0693	1,27	0,99752	$y = 0,72719 + 0,78443X$

Na Figura 6.3.4.12 mostramos os dados experimentais para Cd+Cu+Zn e o seu ajuste às isotermas teóricas do modelo Freundlich, $C_f^{1/n}$ ($\mu\text{mol/l}$) versus q ($\mu\text{mol/g}$), obtidas com auxílio da equação 3.7.1.7 e com os valores de k e n mostrados na Tabela 6.3.4.12.

Vemos, portanto, que nossa esfera de zeólita 4A envelhecida e sem BIOL, ESFZEO4A0%E, possui uma capacidade máxima de adsorção elevada, $746 \mu\text{mol/g}$, valor este comparável ao da nossa biomassa livre *Sargassum sp.*, $794 \mu\text{mol/g}$, porém nunca reportado na literatura especializada para este tipo de esfera adsorvente.

ESFERAS DE ZEÓLITA 4A - BIOL, ESFZEO4A50%E

Tabela 6.3.4.13 e Tabela 6.3.4.14 resumem, respectivamente, as condições de execução dos testes de equilíbrio de adsorção realizados em ESFZEO4A50%E e os valores encontrados para a capacidade adsortiva efetiva, **q (mg/g)**, e a eficiência de remoção, **ER(%)**, individual e total dos cátions Cd, Cu e Zn, sempre mantendo uma **razão sólido/líquido (S/L)** igual a 10 g/l.

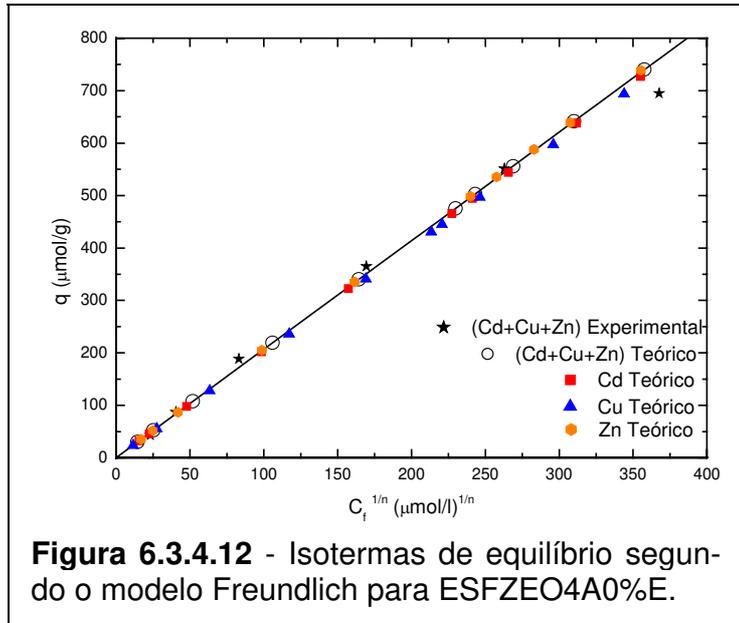


Figura 6.3.4.12 - Isotermas de equilíbrio segundo o modelo Freundlich para ESFZEO4A0%E.

Os valores médios de q (Tabela 6.3.4.14) e de C_f (Tabela 6.3.4.13), convertidos em $\mu\text{mol/g}$ e em $\mu\text{mol/l}$, respectivamente, deram origem às figuras representativas dos modelos de equilíbrio de Langmuir e de Freundlich, exibidas a seguir.

Na Figura 6.3.4.13 mostramos a regressão linear dos dados experimentais de equilíbrio de adsorção segundo o modelo Langmuir, **C_f ($\mu\text{mol/l}$) versus C_f/q (g/l)**, gerada para Cd, Cu e Zn, individualmente, e para o somatório das suas contribuições na capacidade adsortiva total de ESFZEO4A50%E. A partir das equações de reta inseridas na Figura 6.3.4.13, obtivemos os parâmetros mostrados na Tabela 6.3.4.15, com os quais elaboramos algumas considerações. Vemos nesta tabela que os valores do parâmetro R são muito próximos de 1 ($R_{\text{Cd}} = 0,98474$, $R_{\text{Cu}} = 0,96506$, $R_{\text{Zn}} = 0,97273$ e **$R_{\text{Cd+Cu+Zn}} = 0,98028$**). Logo, o ajuste matemático realizado representa adequadamente os dados experimentais obtidos nos testes de equilíbrio de adsorção no nosso sistema efluente industrial líqui-

Tabela 6.3.4.13 - Resultados da análise ICP/AES dos testes de equilíbrio de adsorção em ESFZEO4A50%E.

C _T (mg/l)	Variáveis		ESFZEO4A50%E					
	M(g)	pH	C _i (mg/l)			C _f (mg/l)		
			Cd	Cu	Zn	Cd	Cu	Zn
0,30	0,5040	5,43	11,2	5,7	7,2	0,53	0,22	0,83
0,30	0,5027	4,40	11,2	5,7	7,2	0,53	0,22	0,84
0,75	0,5030	5,39	21,4	13,3	13,7	1,16	0,47	1,37
0,75	0,5040	5,39	21,4	13,3	13,7	1,16	0,44	1,37
1,50	0,5000	5,35	46,1	33,0	26,8	2,95	1,52	2,68
1,50	0,5020	5,40	46,1	33,0	26,8	2,67	1,05	2,44
3,00	0,5029	5,13	92,2	60,4	59,5	7,74	2,77	8,16
3,00	0,5042	5,10	92,2	60,4	59,5	8,10	2,99	8,73
4,50	0,5038	5,12	149,5	90,9	90,2	16,34	6,78	19,29
4,50	0,5056	5,02	149,5	90,9	90,2	16,34	6,78	19,29
6,00	0,5040	5,36	201,2	111,83	122,24	25,46	7,32	27,27
6,00	0,5020	5,40	201,2	111,83	122,24	25,46	7,22	27,27

Soluções: A a F ; V = 0,05 l; T = 25 °C; t = 24 h.

Tabela 6.3.4.14 - Resultados da capacidade efetiva (q) de adsorção e da eficiência de remoção (ER) de metais pesados em ESFZEO4A50%E nos testes de equilíbrio.

C _T (mg/l)	ESFZEO4A50%E							
	q (mg/g)				ER (%)			
	Cd	Cu	Zn	Cd+Cu+Zn	Cd	Cu	Zn	Cd+Cu+Zn
0,30	1,06	0,54	0,63	2,23	95,3	96,1	88,5	93,4
0,30	1,06	0,55	0,63	2,24	95,3	96,1	88,3	93,4
0,75	2,01	1,28	1,23	4,52	94,6	96,5	90,0	93,8
0,75	2,01	1,28	1,22	4,51	94,6	96,7	90,0	93,9
1,50	4,32	3,15	2,41	9,88	93,6	95,4	90,0	93,2
1,50	4,33	3,18	2,43	9,94	94,2	96,8	90,9	94,2
3,00	8,40	5,73	5,10	19,23	91,6	95,4	86,3	91,2
3,00	8,34	5,69	5,03	19,06	91,2	95,1	85,3	90,7
4,50	13,22	8,35	7,04	28,61	89,1	92,5	78,6	87,2
4,50	13,17	8,32	7,01	28,50	89,1	92,5	78,6	87,2
6,00	17,44	10,37	9,42	37,23	87,3	93,5	77,7	86,2
6,00	17,50	10,42	9,46	37,38	87,3	93,5	77,7	86,2

Soluções: A a F; V = 0,05 l; T = 25 °C; t = 24 h.

do sintético - ESFZEO4A50%E. Significa, portanto, que os requisitos já relatados do modelo Langmuir estão sendo atendidos. No entanto, devemos lembrar que os dados experimentais de adsorção das partículas de ZEO4A e de BIOL não imobili-

zadas se ajustam melhor ao modelo Freundlich. Temos, aqui, portanto, um claro efeito das nanopartículas de alumina, usadas como cola das partículas de ZEO4A e de BIOL. Ao ocupar os poros e canais da estrutura de rede da zeólita 4A e a estrutura de poros da biomassa

Sargassum sp., estas nanopartículas de alumina limitam a quantidade (de $q_{m\acute{a}x.} = 3.059 \mu\text{mol/g}$ e $q_{m\acute{a}x.} = 794 \mu\text{mol/g}$ antes para $q_{m\acute{a}x.} = 709 \mu\text{mol/g}$ depois da imobilização de ZEO4A e BIOL) e a maneira (formando predominantemente monocamadas) de adsorção dos metais pesados nestes poros e canais.

A presença das nanopartículas

de alumina altera, também, a afinidade das partículas de ZEO4A e de BIOL, presentes na nossa esfera de zeólita 4A - BIOL envelhecida, pelos cátions metálicos Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} . A referida obstrução nitidamente interfere na afinidade do nosso adsorvente pelos metais Cd, Cu e Zn. A maior chance de adsorção passa a ser dos elementos que têm o menor raio de hidratação ($R_{\text{Cu}}, 4,19 \text{ \AA} < R_{\text{Zn}}, 4,3 \text{ \AA} < R_{\text{Cd}}, 5,5 \text{ \AA}$ [13, 24, 27, 32, 34]) e/ou a maior capacidade de perder água de hidratação, em função da menor energia de hidratação ($\text{Cd}, -1.800 \text{ kJmol}^{-1} < \text{Zn}, -2.046 \text{ kJmol}^{-1} < \text{Cu}, -2.100 \text{ kJmol}^{-1}$ [179]). Assim, de acordo com a regra do maior valor

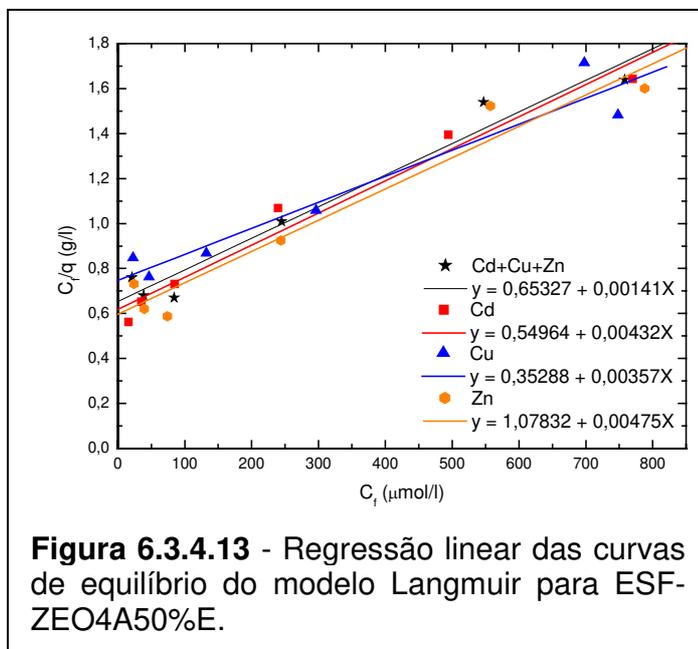


Figura 6.3.4.13 - Regressão linear das curvas de equilíbrio do modelo Langmuir para ESF-ZEO4A50%E.

Tabela 6.3.4.15 - Resultados da regressão linear dos dados experimentais do equilíbrio de adsorção em ESFZEO4A50%E segundo o modelo Langmuir.

Elementos	Parâmetros			
	b	q_s ($\mu\text{mol/g}$)	R	Equação
Cd	$7,86 \cdot 10^{-3}$	231	0,98474	$y = 0,54964 + 0,00432X$
Cu	$10,12 \cdot 10^{-3}$	280	0,96506	$y = 0,35288 + 0,00357X$
Zn	$4,41 \cdot 10^{-3}$	211	0,97273	$y = 1,07832 + 0,00475X$
Cd+Cu+Zn	$2,16 \cdot 10^{-3}$	709	0,98028	$y = 0,65327 + 0,00141X$

do parâmetro b , temos a seguinte ordem decrescente de afinidade antes (Cu ($9,30 \cdot 10^{-3}$) \gg Zn ($3,16 \cdot 10^{-3}$) $>$ Cd ($2,23 \cdot 10^{-3}$) para ZEO4A e Cu ($7,86 \cdot 10^{-3}$) $>$ Cd ($1,96 \cdot 10^{-3}$) $>$ Zn ($0,67 \cdot 10^{-3}$) para BIOL) e após (Cu ($10,12 \cdot 10^{-3}$) $>$ Cd ($7,86 \cdot 10^{-3}$) $>$ Zn ($4,41 \cdot 10^{-3}$)) imobilização das partículas de ZEO4A e BIOL. Esta afinidade continua sendo influenciada pela elevada capacidade de retenção de líquido na estrutura de rede de nossa ESFZEO4A50%E, apesar de não termos, agora, uma estrutura de poros de rede plenamente aberta para favorecer o aumento do acesso destes cátions metálicos aos sítios ativos de ZEO4A e de BIOL, com consequente aumento do gradiente de concentração dos cátions metálicos em torno dos sítios ativos, gradiente este reconhecido como a força promotora de adsorção dos cátions metálicos no adsorvente. O baixo valor global do parâmetro b , $2,16 \cdot 10^{-3}$, obtido para a adsorção conjunta de Cd+Cu+Zn, aliada a uma capacidade adsortiva apreciável, expressa por um $q_{\text{máx.}} = 709 \mu\text{mol/g}$, mostra que nossa ESFZEO4A50%E continua a atender o requisito de um bom adsorvente, se o compararmos com o valor da biomassa *Sargassum sp.* livre ($q_{\text{máx.}} = 794 \mu\text{mol/g}$) e mesmo de ESFZEO4A0%E ($q_{\text{máx.}} = 746 \mu\text{mol/g}$). Significa que ESFZEO4A50%E realiza uma rápida captura inicial dos três metais e, assim fazendo, facilita o projeto de colunas de adsorção, diminuindo o volume útil destas colunas, volume este necessário para assegurar uma adsorção eficiente e econômica [121, 124].

Na Figura 6.3.4.14 mostramos os dados experimentais para Cd+Cu+Zn e o seu ajuste às isotermas teóricas do modelo Langmuir, C_f ($\mu\text{mol/l}$) versus q ($\mu\text{mol/g}$), obtidas com auxílio da equação 3.7.1.2 e com os valores

de b e $q_{\text{máx.}}$ mostrados na Tabela 6.3.4.15. Note que a curva teórica de nenhum

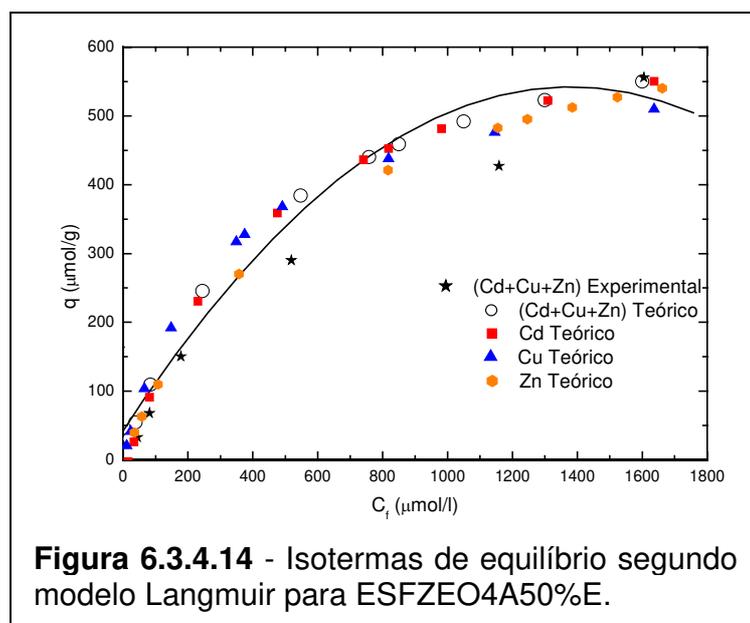


Figura 6.3.4.14 - Isotermas de equilíbrio segundo modelo Langmuir para ESFZEO4A50%E.

dos metais pesados se destaca claramente, coerente com suas afinidades diferenciadas por ZEO4A ou por BIOL. O formato destas isotermas se ajusta bem ao tipo 1 da classificação BET. Em outras palavras, a presença de outros metais (leves e/ou pesados) faz com que a forma destas curvas de adsorção mude, crescendo lentamente, porém mantendo uma capacidade máxima, assintótica, de adsorção constante para grandes concentrações de metais competitivos. Esta característica da isoterma agora, no entanto, está aliada com altos valores de R, indicando que os sítios ativos da nossa ESFZEO4A50%E são homogêneos e que ela não possuiria sítios específicos para certos metais. Mas estes sítios específicos continuam a existir, dando ao processo de adsorção em ESFZEO4A50%E, pelo menos parcialmente, um caráter complexo, onde os metais se ligariam a múltiplos sítios e, portanto, poderia ser representado, também, pelo modelo Freundlich, como demonstramos a seguir.

De fato, nossos dados experimentais se ajustam um pouco melhor ao modelo Freundlich, conforme mostra a Figura 6.3.4.15. A partir das equações de reta, resultantes da regressão line-

ar dos dados experimentais, determinamos os parâmetros k , n e R (veja Tabela 6.3.4.16). Obtivemos valores de $R \leq 1$: $R_{Cd} = 0,99771$, $R_{Cu} = 0,99157$, $R_{Zn} = 0,98325$ e $R_{Cd+Cu+Zn} = 0,98855$. Isto significa que no nosso sistema (efluente líquido industrial sintético - ESFZEO4A50%E) parte dos sítios ativos do adsorvente (ESFZEO4A50%E) não

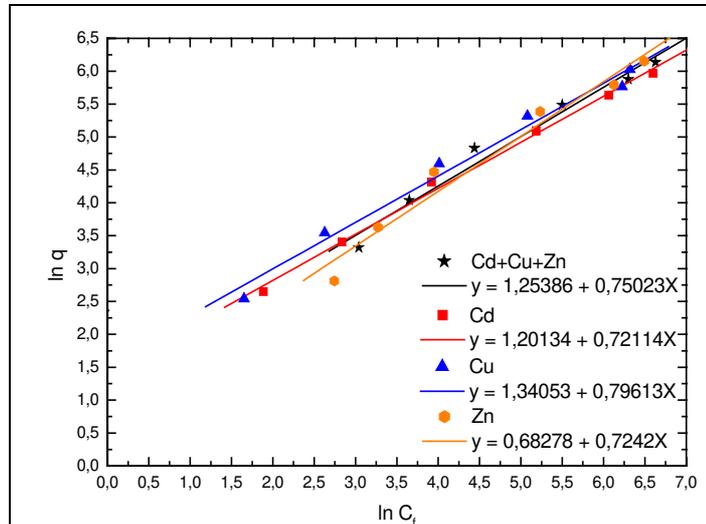


Figura 6.3.4.15 - Regressão linear dos dados experimentais segundo o modelo Freundlich para ESFZEO4A50%E.

possui igual afinidade pelo adsorvato, com os sítios ativos com maior afinidade sendo ocupados primeiro e os de menor afinidade sendo ocupados depois, como observado em BIOL [55, 66, 112, 117, 121, 124, 141]. O parâmetro k nos mostra que ESFZEO4A50%E apresenta a seguinte ordem decrescente de capacidade de

adsorção: k_{Cu} (3,8211) > k_{Cd} (3,3246) > k_{Zn} (1,9794). A intensidade de adsorção é maior para o Cd, conforme mostra a seguinte relação: n_{Cd} (1,39) > n_{Zn} (1,38) > n_{Cu} (1,26).

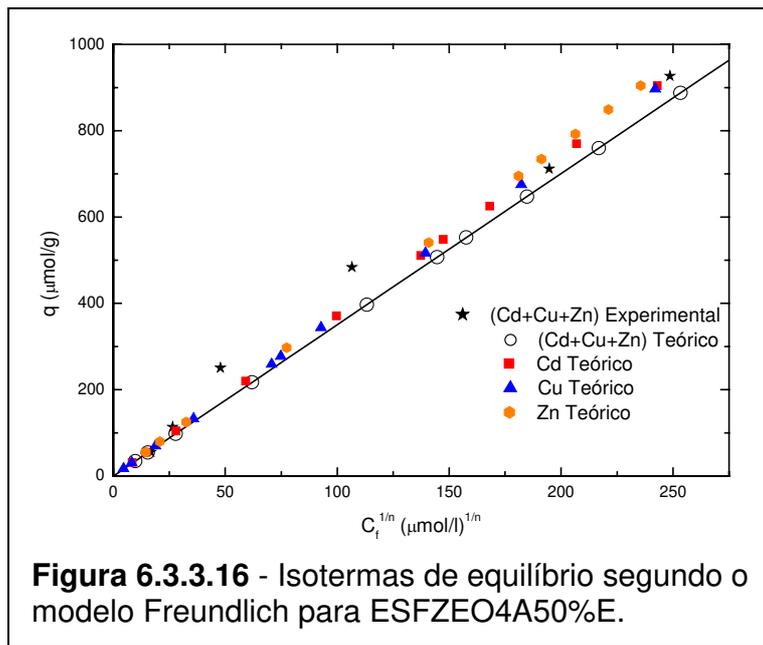
Tabela 6.3.4.16 - Resultados da regressão linear dos dados experimentais do equilíbrio de adsorção em ESFZEO4A50%E segundo o modelo Freundlich.

Elementos	Parâmetros			Equação
	k	n	R	
Cd	3,3246	1,39	0,99771	$y = 1,20134 + 0,72114X$
Cu	3,8211	1,26	0,99157	$y = 1,34053 + 0,79613X$
Zn	1,9794	1,38	0,98325	$y = 0,68278 + 0,7242X$
Cd+Cu+Zn	3,5038	1,33	0,98855	$y = 1,25386 + 0,75023X$

Na Figura 6.3.4.16 mostramos os dados experimentais para Cd+Cu+Zn e o seu ajuste às isotermas

teóricas do modelo Freundlich, $C_f^{1/n}$ ($\mu\text{mol/l}$) versus q ($\mu\text{mol/g}$), obtidas com auxílio da equação 3.7.1.7 e com os valores de k e n mostrados na Tabela 6.3.4.16.

Vemos, portanto, que nossa esfera de zeólita 4A envelhecida e com BIOL, ESFZEO4A50%E, possui uma capacidade



máxima de adsorção elevada, **709 $\mu\text{mol/g}$** , valor este comparável ao da nossa biomassa livre *Sargassum sp.*, **794 $\mu\text{mol/g}$** , porém nunca reportado na literatura especializada para este tipo de esfera adsorvente.

Em resumo, podemos dizer que os dados experimentais dos testes de equilíbrio de adsorção dos nossos adsorventes BIOL, ZEO4A, ESFZEO40%E e ESFZEO4A50%E mostram as seguintes peculiaridades:

- **BIOL**: dados experimentais se ajustam melhor ao modelo Freundlich. Nossa BIOL tem uma capacidade máxima de adsorção de **794 $\mu\text{mol/g}$** . Ela mostra a seguinte ordem decrescente de afinidade: **Cu > Cd > Zn**. A intensidade de adsorção é maior para o **Cd**, conforme mostra a seguinte relação: **$n_{\text{Cd}} (1,2783) > n_{\text{Cu}} (1,2192) > n_{\text{Zn}} (1,2004)$** ;
- **ZEO4A**: dados experimentais se ajustam melhor ao modelo Freundlich. Nossa ZEO4A tem uma capacidade máxima de adsorção de **3.059 $\mu\text{mol/g}$** . Ela mostra a seguinte ordem decrescente de afinidade: **Cu > Zn > Cd**. A intensidade de adsorção é maior para o **Cu**, conforme mostra a seguinte relação: **$n_{\text{Cu}} (1,1416) > n_{\text{Zn}} (1,0368) > n_{\text{Cd}} (0,9718)$** ;
- **ESFZEO4A0%E**: dados experimentais se ajustam ao modelo Langmuir, mas é melhor ajustado pelo modelo Freundlich. Nossa ESFZEO4A0%E tem uma capacidade máxima de adsorção de **746 $\mu\text{mol/g}$** . Ela mostra a seguinte ordem decrescente de afinidade: **Cd > Zn > Cu**. A intensidade de adsorção é maior para o **Cd**, conforme mostra a seguinte relação: **$n_{\text{Cd}} (1,40) > n_{\text{Zn}} (1,26) > n_{\text{Cu}} (1,22)$** ; e
- **ESFZEO4A50%E**: dados experimentais se ajustam ao modelo Langmuir, mas é melhor ajustado pelo modelo Freundlich. Nossa ESFZEO4A50%E tem uma capacidade máxima de adsorção de **709 $\mu\text{mol/g}$** . Ela mostra a seguinte ordem decrescente de afinidade: **Cu > Cd > Zn**. A intensidade de adsorção é maior para o **Cd**, conforme mostra a seguinte relação: **$n_{\text{Cd}} (1,39) > n_{\text{Zn}} (1,38) > n_{\text{Cu}} (1,26)$** .

Nossos adsorventes realizam uma rápida captura inicial dos metais Cd+Cu+Zn. Esta característica, aliada aos seus elevados valores de $q_{\text{máx.}}$, facilita o projeto de colunas de adsorção, pois demandam colunas com um volume útil menor, para realizar uma adsorção eficiente e econômica. Por causa disto, BIOL, ZEO4A, ESFZEO4A0%E e ESFZEO4A50%E se encaixam na categoria de bons adsorventes.

6.3.5 Determinação do modelo cinético mais ajustável aos dados experimentais de adsorção

Como vimos no estado da arte sobre adsorção, item 3.7.2, determinar a taxa de captura do metal pesado pelo adsorvente é fundamental para projetar uma planta de tratamento de efluente industrial líquido eficaz [93, 130, 133, 142]. Com esta taxa de captura temos condições de saber o tempo de residência necessário para a captura do adsorvato na interface líquido - adsorvente. Temos, também, condição de identificar se o mecanismo controlador da adsorção baseia-se na transferência de massa ou na reação química, bastando, para isto, usar o modelo cinético de pseudo-segunda ordem de HO, Y.S e MCKAY, G. [142]. O uso deste modelo demandou variar o tempo de duração da adsorção em **BIOL**, **ZEO4A**, **ESFEZEO4A0%E** e **ESFZEO4A50%E**, de modo a estabelecer as relações **q_t versus t** e **t/q_t versus t** .

BIOMASSA SARGASSUM SP., BIOL

Tabela 6.3.5.1 e Tabela 6.3.5.2 resumem, respectivamente, as condições de execução dos testes de cinética de adsorção realizados em BIOL e os valores encontrados para a capacidade adsorptiva efetiva, **q (mg/g)**, e a eficiência de remoção, **ER(%)**, individual e total dos cátions Cd, Cu e Zn, sempre mantendo uma **razão sólido/líquido (S/L)** igual a 10 g/l.

Os valores médios de q (Tabela 6.3.5.2) e de C_i (Tabela 6.3.5.1), convertidos em $\mu\text{mol/g}$ e em $\mu\text{mol/l}$, respectivamente, deram origem às figuras representativas do modelo cinético de pseudo-segunda ordem de HO, Y.S e MCKAY, G. [142], exibidas a seguir.

Na Figura 6.3.5.1 mostramos as curvas da cinética de adsorção dos metais pesados em BIOL, **q_t versus t** , gerada com os dados experimentais de Cd, Cu e Zn, individualmente e com o somatório das suas contribuições na capacidade adsorptiva total de BIOL. Notamos nestas curvas que a capacidade de adsorção

Tabela 6.3.5.1 - Resultados da análise ICP/AES dos testes de cinética de adsorção em BIOL.

t (h)	Variáveis		BIOL					
	M(g)	pH	C _i (mg/l)			C _f (mg/l)		
			Cd	Cu	Zn	Cd	Cu	Zn
1	1,0042	5,62	201,2	111,83	122,24	83	8,2	75
1	1,0036	5,62	201,2	111,83	122,24	82	9,1	74
6	1,0031	5,68	201,2	111,83	122,24	80	8,0	72
6	1,0033	5,60	201,2	111,83	122,24	81	8,4	73
12	1,0034	5,03	201,2	111,83	122,24	88	10,9	79,2
12	1,0050	5,00	201,2	111,83	122,24	89	10,9	79,2
18	-	-	201,2	111,83	122,24	-	-	-
18	-	-	201,2	111,83	122,24	-	-	-
24*	0,5050	5,43	201,2	111,83	122,24	74,4	8,1	58,4
24*	0,5047	5,46	201,2	111,83	122,24	72,5	7,8	64,3

Solução: F ; V = 0,1 l; * V = 0,05 l; T = 25 °C.

Tabela 6.3.5.2 - Resultados da capacidade efetiva (q) de adsorção e da eficiência de remoção (ER) de metais pesados em BIOL nos testes de cinética.

t (h)	BIOL							
	q (mg/g)				ER (%)			
	Cd	Cu	Zn	Cd+Cu+Zn	Cd	Cu	Zn	Cd+Cu+Zn
1	11,77	10,32	4,70	26,79	58,7	92,7	38,6	61,8
1	11,88	10,24	4,81	26,93	59,2	91,9	39,5	62,1
6	12,08	10,35	5,01	27,44	60,2	92,8	41,1	63,2
6	11,98	10,31	4,91	27,20	59,7	92,5	40,3	62,7
12	11,28	10,06	4,29	25,63	56,3	90,3	35,2	59,1
12	11,16	10,04	4,28	25,48	55,8	90,3	35,2	58,9
18	-	-	-	-	-	-	-	-
18	-	-	-	-	-	-	-	-
24*	12,6	10,3	6,3	29,2	63,0	92,8	52,2	67,6
24*	12,8	10,3	5,7	28,8	64,0	93,0	47,4	66,8

Solução: F ; V = 0,1 l; * V = 0,05 l; T = 25 °C.

praticamente atinge o equilíbrio em apenas 1 hora, resultando em uma taxa de adsorção de aproximadamente 105 µmol/g.h, 162 µmol/g.h, 73 µmol/g.h e 340 µmol/g.h, respectivamente, para Cd, Cu, Zn e Cd+Cu+Zn.

Na Figura 6.3.5.2 mostramos a regressão linear dos dados experimentais segundo o modelo cinético de pseudo-segunda ordem para Cd, Cu, Zn e Cd+Cu+Zn, de acordo com a equação 3.7.2.2, obtendo as retas dadas por t/q_t

versus t. A partir das suas equações de reta obtivemos os parâmetros mostrados na Tabela 6.3.5.3, com os quais elaboramos algumas considerações. Vemos nesta tabela que os nossos dados experimentais se ajustam bem ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, porque o valor de R é muito próximo de 1: $R_{Cd} = 0,99724$, $R_{Cu} = 0,99988$, $R_{Zn} = 0,97567$ e $R_{Cd+Cu+Zn} = 0,99713$ e os valores de q_e se ajustam muito bem aos valores experimentais inferidos da Figura 6.3.5.1. Significa que o processo de adsorção em BIOL está sendo controlado por um mecanismo de reação química, o que leva a constante $k_{2,ads.}$ em seu valor absoluto, a independe do diâmetro da partícula de BIOL e da taxa de fluxo. Ela dependerá apenas da concentração dos íons em solução e da temperatura. Este mecanismo de reação química envolve forças de valências através do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente (BIOL) e o sorvato (Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}) [133, 142].

Para efeito de comparação, avaliamos o ajuste dos nossos dados experimentais ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem [276]. Este modelo considera que a taxa de ocupação dos sítios de adsorção é proporcional ao número de sítios desocupados, sendo expressa pela seguinte equação:

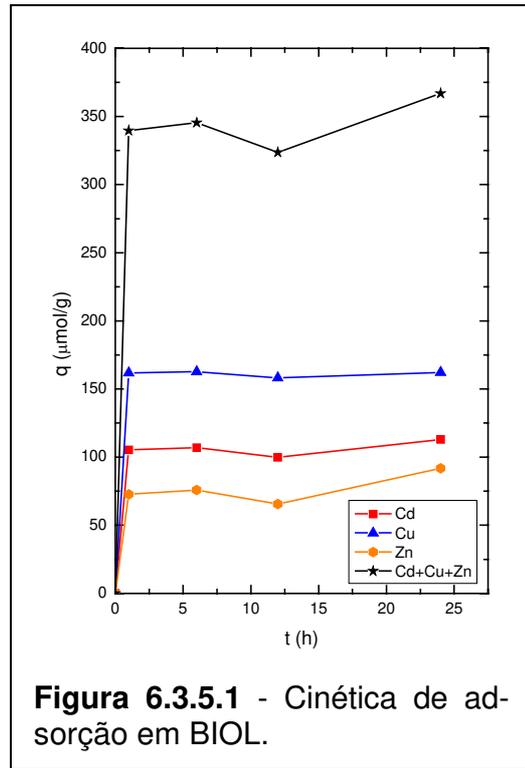


Figura 6.3.5.1 - Cinética de adsorção em BIOL.

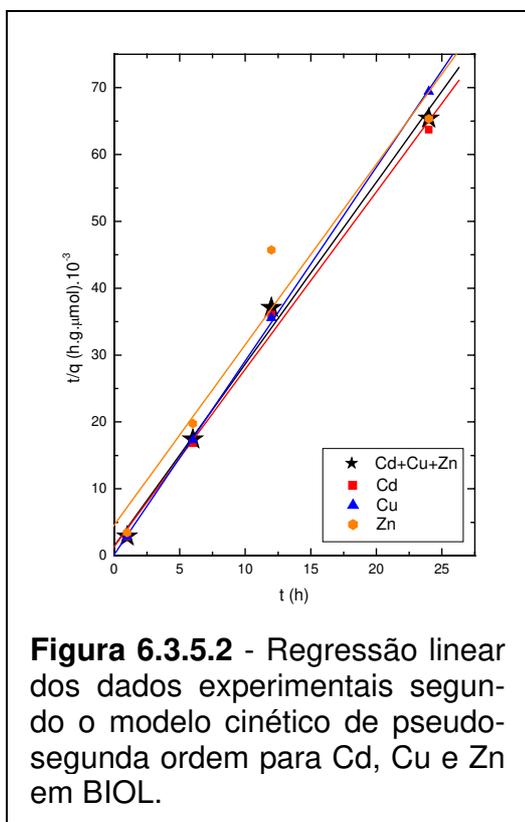


Figura 6.3.5.2 - Regressão linear dos dados experimentais segundo o modelo cinético de pseudo-segunda ordem para Cd, Cu e Zn em BIOL.

$$\frac{dq}{dt} = k_{1,ads.} (q_e - q) \quad (6.3.5.1)$$

onde q_e e q são as quantidades de íons metálicos adsorvidos, respectivamente, no equilíbrio e num tempo t e $k_{1,ads.}$ é a constante de taxa de bioadsorção de primeira ordem.

A aplicabilidade deste modelo aos dados experimentais demanda estimar q_e (extrapolando os dados experimentais à condição de $t = \infty$) e linearizar a equação 6.3.5.1, via sua integração entre os limites $t = 0$ e $t = t$ e $q = 0$ e $q = q_e$, o que resulta na equação:

$$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{k_{1,ads.}}{2,303} t \quad (6.3.5.2)$$

de onde pode-se obter a reta $y = ax + b$, dada por $\log(q_e - q)$ versus t ou, para simplificar, por $(q_e - q_t)$ versus t . Desta reta pode-se determinar R , $k_{1,ads.}$ e q_e (para comparar com seu valor estimado): $a = -k_{1,ads.}/2,303$ e $b = q_e$. A aplicabilidade do modelo demanda que o valor de R seja igual a 1 e que q_e seja igual a $q_{estimado}$ [133, 142, 276].

Tabela 6.3.5.3 - Resultados da regressão linear dos dados experimentais segundo o modelo cinético de pseudo-segunda ordem para Cd, Cu e Zn em BIOL.

Elementos	Parâmetros				Equações
	$k_{2,ads.}$ (g/ μ mol.h)	R	q_e (μ mol/g)	$q_{e, Exp.}$ (μ mol/g)	
Cd	$17,2 \cdot 10^{-3}$	0,99724	113	113	$y = 4,53116 \cdot 10^{-3} + 8,83919 \cdot 10^{-3} X$
Cu	$111,4 \cdot 10^{-3}$	0,99988	162	162	$y = 0,34292 \cdot 10^{-3} + 6,17973 \cdot 10^{-3} X$
Zn	$6,3 \cdot 10^{-3}$	0,97567	93	92	$y = 18,2511 \cdot 10^{-3} + 10,7953 \cdot 10^{-3} X$
Cd+Cu+Zn	$5,1 \cdot 10^{-3}$	0,99713	368	367	$y = 1,44979 \cdot 10^{-3} + 2,72095 \cdot 10^{-3} X$

Na Figura 6.3.5.3 mostramos a regressão linear dos dados experimentais segundo o modelo cinético de pseudo-primeira ordem para Cd, Cu, Zn e Cd+Cu+Zn, de acordo com a equação 6.3.5.2, obtendo as retas dadas por $(q_e - q_t)$ versus t (Observação: as cotas dizem respeito apenas à reta de Cd+Cu+Zn). A partir das suas equações de reta obtivemos os parâmetros mostrados na Tabela 6.3.5.4. De fato, nossos dados experimentais não se ajustam ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem, porque o valor absoluto de R é muito menor que 1: $R_{Cd} = 0,5644$, $R_{Cu} = 0,14787$, $R_{Zn} = 0,69957$ e $R_{Cd+Cu+Zn} = 0,59464$ e

os valores de q_e diferem do seu valor estimado e experimental. Significa que o processo de adsorção em BIOL não está sendo controlado por um mecanismo de transferência de massa via difusão. Logo, a constante $k_{1,ads.}$ não está variando com o inverso do diâmetro da partícula de BIOL e com a espessura do filme líquido formado na interface adsorvente - efluente líquido [142, 275].

ZEÓLITA 4A, ZEO4A

Tabela 6.3.5.5 e Tabela 6.3.5.6 resumem, respectivamente, as condições de

execução dos testes de cinética de adsorção realizados em ZEO4A e os valores encontrados para a capacidade adsortiva efetiva, q (mg/g), e a eficiência de remoção, $ER(\%)$, individual e total dos cátions Cd, Cu e Zn, sempre mantendo uma **razão sólido/líquido (S/L)** igual a 10 g/l.

Tabela 6.3.5.4 - Resultados da regressão linear dos dados experimentais segundo o modelo cinético de pseudo-primeira ordem para Cd, Cu e Zn em BIOL.

Elementos	Parâmetros				Equações
	$K_{1,ads.}$ (min^{-1})	R	q_e ($\mu\text{mol/g}$)	q_e , Estima- do. ($\mu\text{mol/g}$)	
Cd	$17,2 \cdot 10^{-3}$	0,5644	78	181	$y = 78,04 - 0,30619X$
Cu	$111,4 \cdot 10^{-3}$	0,14787	140	302	$y = 140,39 + 0,03308X$
Zn	$6,3 \cdot 10^{-3}$	0,69957	120	188	$y = 119,59 - 0,77608X$
Cd+Cu+Zn	$5,1 \cdot 10^{-3}$	0,59464	461	794	$y = 461,45 - 1,06531X$

Os valores médios de q (Tabela 6.3.5.6) e de C_f (Tabela 6.3.5.5), convertidos em $\mu\text{mol/g}$ e em $\mu\text{mol/l}$, respectivamente, deram origem às figuras representativas do modelo cinético de pseudo-segunda ordem de HO, Y.S e MCKAY, G. [142], exibidas a seguir.

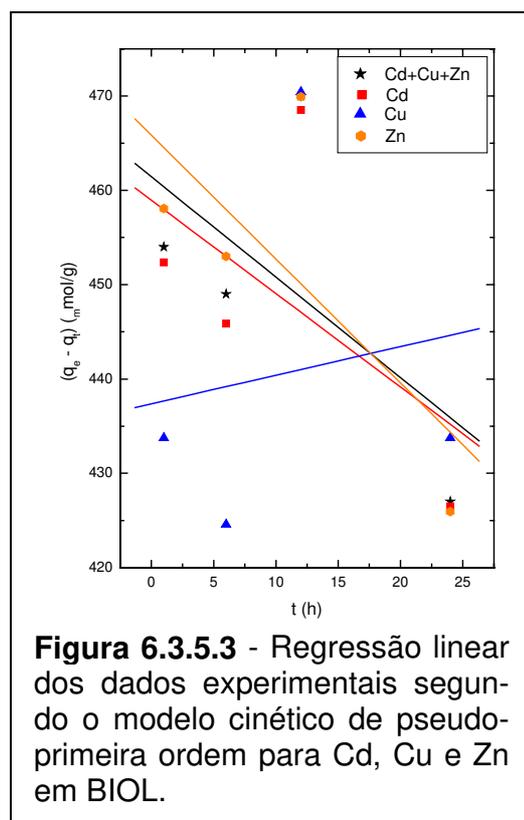


Tabela 6.3.5.5 - Resultados da análise ICP/AES dos testes de cinética de adsorção em ZEO4A.

t (h)	Variáveis		ZEO4A					
	M(g)	pH	C _i (mg/l)			C _f (mg/l)		
			Cd	Cu	Zn	Cd	Cu	Zn
1	1,0055	6,65	201,2	111,83	122,24	0,86	0,41	1,29
1	1,0056	6,58	201,2	111,83	122,24	0,86	0,49	1,78
6	1,0020	5,40	201,2	111,83	122,24	4,71	4,08	7,42
6	1,0045	5,40	201,2	111,83	122,24	3,84	3,48	6,43
12	1,0045	5,29	201,2	111,83	122,24	4,32	3,58	7,52
12	1,0055	5,13	201,2	111,83	122,24	2,79	2,88	4,71
18	-	-	201,2	111,83	122,24	-	-	-
18	-	-	201,2	111,83	122,24	-	-	-
24*	0,5058	5,50	201,2	111,83	122,24	2,60	2,80	3,80
24*	0,5062	5,53	201,2	111,83	122,24	2,40	2,60	3,70

Solução: F ; V = 0,1 l; * V = 0,05 l; T = 25 °C.

Tabela 6.3.5.6 - Resultados da capacidade efetiva (q) de adsorção e da eficiência de remoção (ER) de metais pesados em ZEO4A nos testes de cinética.

t (h)	ZEO4A							
	q (mg/g)				ER (%)			
	Cd	Cu	Zn	Cd+Cu+Zn	Cd	Cu	Zn	Cd+Cu+Zn
1	19,92	11,08	12,03	43,03	99,6	99,6	98,9	99,4
1	19,92	11,07	11,98	42,97	99,6	99,6	98,5	99,3
6	19,61	10,75	11,46	41,82	97,7	96,4	93,9	96,3
6	19,65	10,79	11,53	41,97	98,1	96,9	94,7	96,8
12	19,60	10,78	11,42	41,80	97,9	97,8	93,8	96,5
12	19,73	10,84	11,69	42,26	98,6	97,4	96,1	97,6
18	-	-	-	-	-	-	-	-
18	-	-	-	-	-	-	-	-
24*	19,63	10,78	11,71	42,12	98,7	97,5	96,9	97,9
24*	19,64	10,79	11,71	42,14	98,8	97,7	97,0	98,0

Solução: F ; V = 0,1 l; * V = 0,05 l; T = 25 °C.

Na Figura 6.3.5.4 mostramos as curvas da cinética de adsorção dos metais pesados em ZEO4A, q_t versus t , gerada com os dados experimentais de Cd, Cu e Zn, individualmente e com o somatório das suas contribuições na capacidade adsorptiva total de ZEO4A. Notamos nestas curvas que a capacidade de adsorção praticamente atinge o equilíbrio em apenas 1 hora, resultando em uma taxa de adsorção de aproximadamente 177 $\mu\text{mol/g.h}$, 174 $\mu\text{mol/g.h}$, 184 $\mu\text{mol/g.h}$ e 535

$\mu\text{mol/g.h}$, respectivamente, para Cd, Cu, Zn e Cd+Cu+Zn.

Na Figura 6.3.5.5 mostramos a regressão linear dos dados experimentais segundo o modelo cinético de pseudo-segunda ordem para Cd, Cu, Zn e Cd+Cu+Zn, de acordo com a equação 3.7.2.2, obtendo as retas dadas por t/q_t versus t . A partir das suas equações de reta obtivemos os parâmetros mostrados na Tabela 6.3.5.7, com os quais elaboramos algumas considerações. Vemos nesta tabela que os nossos dados experimentais se ajustam bem ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, porque o valor de R é igual a 1: $R_{\text{Cd}} = 1,00000$,

$R_{\text{Cu}} = 1,00000$, $R_{\text{Zn}} = 0,99997$ e $R_{\text{Cd+Cu+Zn}} = 1,00000$ e os valores de q_e se ajustam muito bem aos valores experimentais inferidos da Figura 6.3.5.4. Significa que o processo de adsorção em ZEO4A também está sendo controlado por um mecanismo de reação química, o que leva a constante $k_{2,\text{ads.}}$, em seu valor absoluto, a independe do diâmetro da partícula de ZEO4A e da taxa de fluxo. Ela dependerá apenas da concentração dos íons em solução e da temperatura. Este mecanismo de reação química envolve forças de valências através do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente (ZEO4A) e o sorvato (Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}) [133, 142].

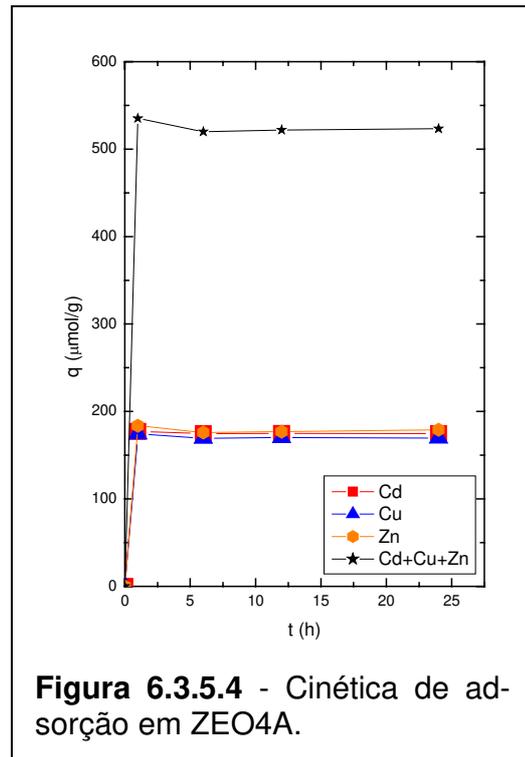


Figura 6.3.5.4 - Cinética de adsorção em ZEO4A.

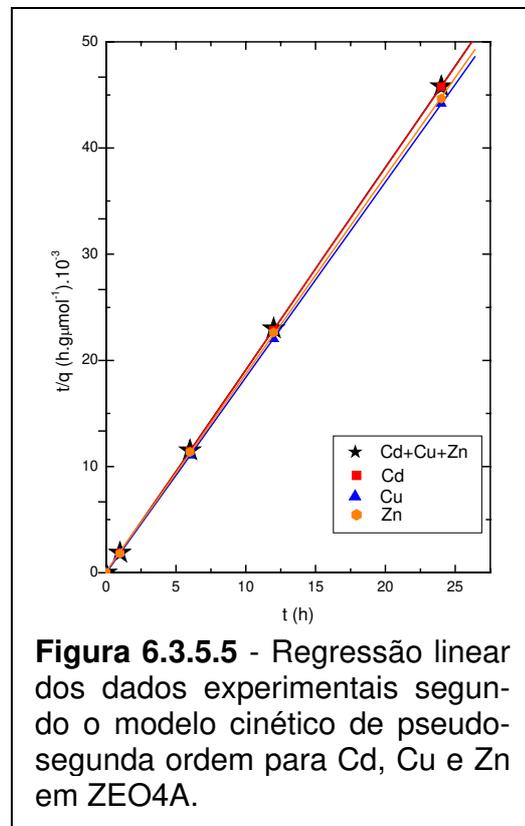


Figura 6.3.5.5 - Regressão linear dos dados experimentais segundo o modelo cinético de pseudo-segunda ordem para Cd, Cu e Zn em ZEO4A.

Tabela 6.3.5.7 - Resultados da regressão linear dos dados experimentais segundo o modelo cinético de pseudo-segunda ordem para Cd, Cu e Zn em ZEO4A.

Elementos	Parâmetros				Equações
	$k_{2,ads.}$ (g/ μ mol.h)	R	q_e (μ mol/g)	$q_{e, Exp.}$ (μ mol/g)	
Cd	1,06	1,00000	175	175	$y = - 0,0309.10^{-3} + 5,7255.10^{-3}X$
Cu	0,51	1,00000	170	170	$y = - 0,0679.10^{-3} + 5,8926.10^{-3}X$
Zn	0,14	0,99997	179	179	$y = 0,2175.10^{-3} + 5,5898.10^{-3}X$
Cd+Cu+Zn	0,33	1,00000	524	524	$y = 0,0112.10^{-3} + 1,9096.10^{-3}X$

ESFERAS DE ZEÓLITA 4A, ESFZEO4A0%E

Tabela 6.3.5.8 e Tabela 6.3.5.9 resumem, respectivamente, as condições de execução dos testes de cinética de adsorção realizados em ESFZEO4A0%E e os valores encontrados para a capacidade adsorptiva efetiva, **q (mg/g)**, e a eficiência de remoção, **ER(%)**, individual e total dos cátions Cd, Cu e Zn, sempre mantendo uma **razão sólido/líquido (S/L)** igual a 10 g/l.

Os valores médios de q (Tabela 6.3.5.9) e de C_t (Tabela 6.3.5.8), convertidos em μ mol/g e em μ mol/l, respectivamente, deram origem às figuras representativas do modelo cinético de pseudo-segunda ordem de HO, Y.S e MCKAY, G. [142], exibidas a seguir.

Na Figura 6.3.5.6 mostramos as curvas da cinética de adsorção dos metais pesados em ESFZEO4A0%E, **q_t versus t**, gerada com os dados experimentais de Cd, Cu e Zn, individualmente e com o somatório das suas contribuições na capacidade adsorptiva total de ESFZEO4A0%E. Notamos nestas curvas que a capacidade de adsorção atinge o equilíbrio em tempo superior a 24 horas, resultando em uma taxa de adsorção maior ou igual a 6,1 μ mol/g.h, 6,1 μ mol/g.h, 6,1 μ mol/g.h e 18,3 μ mol/g.h, respectivamente, para Cd, Cu, Zn e Cd+Cu+Zn. Temos, aqui, nitidamente, outro efeito da obstrução dos poros e canais da zeólita 4A pelas nanopartículas de alumina bem como pelo PVA.

Na Figura 6.3.5.7 mostramos a regressão linear dos dados experimentais segundo o modelo cinético de pseudo-segunda ordem para Cd, Cu, Zn e Cd+Cu+Zn, de acordo com a equação 3.7.2.2, obtendo as retas dadas por **t/q_t**

RESULTADOS EXPERIMENTAIS: Determinação do Comportamento Cinético e de Equilíbrio na Adsorção de Metais Pesados nos Adsorventes Livres e Imobilizados

Tabela 6.3.5.8 - Resultados da análise ICP/AES dos testes de cinética de adsorção em ESFZEO4A0%E.

t (h)	Variáveis		ESFZEO4A0%E					
	M(g)	pH	C _i (mg/l)			C _f (mg/l)		
			Cd	Cu	Zn	Cd	Cu	Zn
1	0,5045	5,08	201,2	111,83	122,24	152,1	81,6	98,8
1	0,5045	5,04	201,2	111,83	122,24	149,3	80,6	97,8
6	0,5050	5,18	201,2	111,83	122,24	86,0	44,3	60,6
6	0,5070	5,15	201,2	111,83	122,24	87,8	45,3	61,6
12	0,5052	5,22	201,2	111,83	122,24	61,4	32,2	44,0
12	0,5043	5,22	201,2	111,83	122,24	59,5	31,2	43,0
18	0,5040	5,30	201,2	111,83	122,24	44,4	23,2	32,3
18	0,5050	5,30	201,2	111,83	122,24	45,3	24,2	32,3
24	0,5055	5,40	201,2	111,83	122,24	35,9	18,1	25,4
24	0,5040	5,39	201,2	111,83	122,24	36,8	18,1	25,4

Solução: F ; V = 0,05 l; T = 25 °C.

Tabela 6.3.5.9 - Resultados da capacidade efetiva (q) de adsorção e da eficiência de remoção (ER) de metais pesados em ESFZEO4A0%E nos testes de cinética.

t (h)	ESFZEO4A0%E							
	q (mg/g)				ER (%)			
	Cd	Cu	Zn	Cd+Cu+Zn	Cd	Cu	Zn	Cd+Cu+Zn
1	4,87	3,0	2,3	10,17	24,4	27,0	19,2	23,6
1	5,14	3,1	2,4	10,64	25,8	27,9	20,0	24,7
6	11,4	6,7	6,1	24,20	57,3	60,4	50,4	56,1
6	11,2	6,6	6,0	23,80	56,4	59,5	49,6	55,3
12	13,8	7,9	7,7	29,40	69,5	71,2	64,0	68,4
12	14,0	8,0	7,9	29,90	70,4	72,1	64,8	69,3
18	15,6	8,8	8,9	33,30	77,9	79,3	73,6	77,0
18	15,4	8,7	8,9	33,00	77,5	78,3	73,6	76,6
24	16,4	9,3	9,6	35,30	82,2	83,8	79,2	81,8
24	16,3	9,3	9,6	35,20	81,7	83,8	79,2	81,6

Solução: F ; V = 0,05 l; T = 25 °C.

versus t. A partir das suas equações de reta obtivemos os parâmetros mostrados na Tabela 6.3.5.10, com os quais elaboramos algumas considerações. Vemos nesta tabela que os nossos dados experimentais se ajustam bem ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, porque o valor de R é muito próximo de 1: $R_{Cd} = 0,99285$, $R_{Cu} = 0,99413$, $R_{Zn} = 0,98673$ e $R_{Cd+Cu+Zn} = 0,99196$ e os valores de q_e se ajustam muito bem aos valores experimentais inferidos da Figura 6.3.5.6.

Significa que o processo de adsorção em ESFZEO4A0%E também está sendo controlado por um mecanismo de reação química, o que leva a constante $k_{2,ads.}$, em seu valor absoluto, a independer do diâmetro da partícula de ESFZEO4A0%E e da taxa de fluxo. Ela dependerá apenas da concentração dos íons em solução e da temperatura. Este mecanismo de reação química envolve forças de valências através do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente (ESFZEO4A0%E) e o sorvato (Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}) [133, 142].

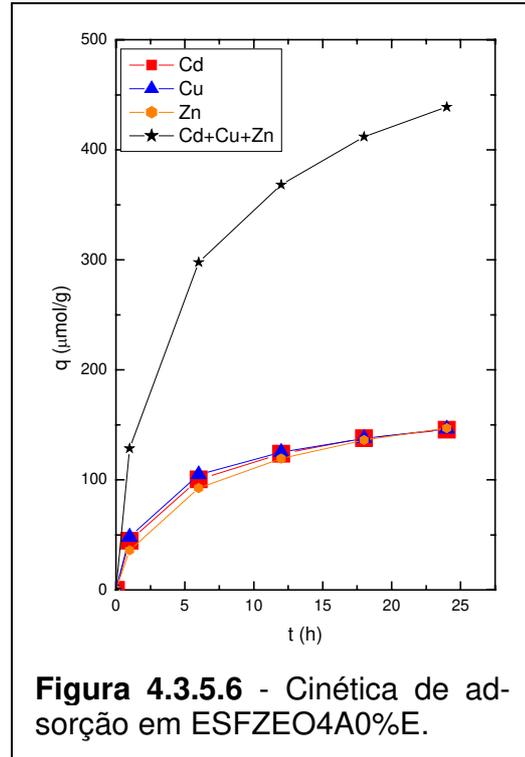


Figura 4.3.5.6 - Cinética de adsorção em ESFZEO4A0%E.

Tabela 6.3.5.10 - Resultados da regressão linear dos dados experimentais segundo o modelo cinético de pseudo-segunda ordem para Cd, Cu e Zn em ESFZEO4A0%E.

Elementos	Parâmetros				Equações
	$k_{2,ads.}$ (g/µmol.h)	R	q_e (µmol/g)	$q_{e, Exp.}$ (µmol/g)	
Cd	$3,55 \cdot 10^{-3}$	0,99285	152	>146	$y = 1,2214 \cdot 10^{-2} + 0,6586 \cdot 10^{-2}X$
Cu	$3,93 \cdot 10^{-3}$	0,99413	152	>146	$y = 1,1081 \cdot 10^{-2} + 0,6599 \cdot 10^{-2}X$
Zn	$2,48 \cdot 10^{-3}$	0,98673	156	>147	$y = 1,6496 \cdot 10^{-2} + 0,6394 \cdot 10^{-2}X$
Cd+Cu+Zn	$1,11 \cdot 10^{-3}$	0,99196	456	>439	$y = 0,4325 \cdot 10^{-2} + 0,2194 \cdot 10^{-2}X$

ESFERAS DE ZEÓLITA 4A - BIOL, ESFZEO4A50%E

Tabela 6.3.5.11 e Tabela 6.3.5.12 resumem, respectivamente, as condições de execução dos testes de cinética de adsorção realizados em ESFZEO4A50%E e os valores encontrados para a capacidade adsorptiva efetiva, q (mg/g), e a eficiência de remoção, $ER(\%)$, individual e total dos cátions Cd, Cu e Zn, sempre mantendo uma razão sólido/líquido (S/L) igual a 10 g/l.

Os valores médios de q (Tabela 6.3.5.12) e de C_f (Tabela 6.3.5.11), convertidos em µmol/g e em µmol/l, respectivamente, deram origem às figuras repre-

sentativas do modelo cinético de pseudo-segunda ordem de HO, Y.S e MCKAY, G. [142], exibidas a seguir.

Na Figura 6.3.5.8 mostramos as curvas da cinética de adsorção dos metais pesados em ESF-ZEO4A50%E, q_t versus t , gerada com os dados experimentais de Cd, Cu e Zn, individualmente e com o somatório das suas contribuições na capacidade adsortiva total de ESF-ZEO4A50%E. Notamos nestas curvas que a capacidade de adsorção atinge o equilíbrio em tempo praticamente igual a 24 horas, resultando em uma taxa de adsorção maior ou igual a $6,6 \mu\text{mol/g.h}$, $7,0 \mu\text{mol/g.h}$, $6,3 \mu\text{mol/g.h}$ e $19,8 \mu\text{mol/g.h}$, respectivamente, para Cd, Cu, Zn e Cd+Cu+Zn. Temos,

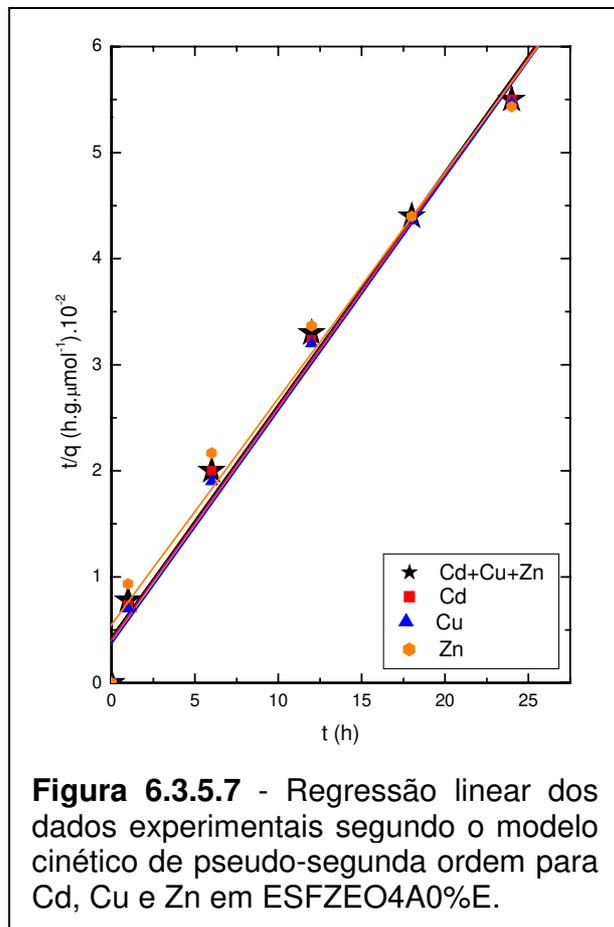


Figura 6.3.5.7 - Regressão linear dos dados experimentais segundo o modelo cinético de pseudo-segunda ordem para Cd, Cu e Zn em ESFZEO4A0%E.

aqui, nitidamente, a remoção parcial do efeito da obstrução dos poros e canais da zeólita 4A pelo PVA em função do tratamento de envelhecimento das esferas adsorventes, embora permaneça a obstrução deles pelas nanopartículas de alumina.

Na Figura 6.3.5.9 mostramos a regressão linear dos dados experimentais segundo o modelo cinético de pseudo-segunda ordem para Cd, Cu, Zn e Cd+Cu+Zn, de acordo com a equação 3.7.2.2, obtendo as retas dadas por t/q_t versus t . A partir das suas equações de reta obtivemos os parâmetros mostrados na Tabela 6.3.5.13, com os quais elaboramos algumas considerações. Vemos nesta tabela que os nossos dados experimentais se ajustam bem ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, porque o valor de R é muito próximo de 1: $R_{Cd} = 0,99742$, $R_{Cu} = 0,99918$, $R_{Zn} = 0,99436$ e $R_{Cd+Cu+Zn} = 0,99766$ e os valores

Tabela 6.3.5.11 - Resultados da análise ICP/AES dos testes de cinética de adsorção em ESFZEO4A50%E.

t (h)	Variáveis		ESFZEO4A50%E					
	M(g)	pH	C _i (mg/l)			C _f (mg/l)		
			Cd	Cu	Zn	Cd	Cu	Zn
1	0,5060	5,13	201,2	111,83	122,24	115,2	56,4	81,2
1	0,5040	5,16	201,2	111,83	122,24	117,1	54,4	82,1
6	0,5040	5,38	201,2	111,83	122,24	57,6	19,1	50,9
6	0,5060	5,38	201,2	111,83	122,24	59,5	19,1	50,9
12	0,5045	5,50	201,2	111,83	122,24	40,6	11,1	36,2
12	0,5009	5,55	201,2	111,83	122,24	40,6	10,1	39,1
18	0,5023	5,72	201,2	111,83	122,24	25,5	5,6	26,4
18	0,5065	5,76	201,2	111,83	122,24	25,5	5,6	25,4
24	0,5045	5,08	201,2	111,83	122,24	21,7	4,8	23,5
24	0,5035	5,04	201,2	111,83	122,24	20,8	4,6	22,5

Solução: F ; V = 0,05 l; T = 25 °C.

Tabela 6.3.5.12 - Resultados da capacidade efetiva (q) de adsorção e da eficiência de remoção (ER) de metais pesados em ESFZEO4A50%E nos testes de cinética.

t (h)	ESFZEO4A50%E							
	q (mg/g)				ER (%)			
	Cd	Cu	Zn	Cd+Cu+Zn	Cd	Cu	Zn	Cd+Cu+Zn
1	8,5	5,5	4,1	18,1	42,7	49,6	33,6	41,9
1	8,3	5,7	4,0	18,0	41,8	51,4	32,8	41,7
6	14,2	9,2	7,1	30,5	71,4	82,9	58,4	70,7
6	14,0	9,2	7,0	30,2	70,4	82,9	58,4	70,2
12	15,9	10,0	8,5	34,4	79,8	90,1	70,4	79,8
12	16,0	10,2	8,3	34,5	79,8	91,0	68,0	79,4
18	17,5	10,6	9,5	37,6	87,3	95,0	78,4	86,8
18	17,3	10,5	9,6	37,4	87,3	95,0	79,2	87,0
24	17,8	10,6	9,8	38,2	89,2	95,7	80,8	88,5
24	17,9	10,6	9,9	38,4	89,7	95,9	81,6	89,0

Solução: F ; V = 0,05 l; T = 25 °C.

de q_e se ajustam muito bem aos valores experimentais inferidos da Figura 6.3.5.8. Significa que o processo de adsorção em ESFZEO4A50%E também está sendo controlado por um mecanismo de reação química, o que leva a constante $k_{2,ads.}$ em seu valor absoluto, a independe do diâmetro da partícula de ESFZEO4A50%E e da taxa de fluxo. Ela dependerá apenas da concentração dos íons em solução e

da temperatura. Este mecanismo de reação química envolve forças de valências através do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente (ESF-ZEO4A50%E) e o sorvato (Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}) [133, 142].

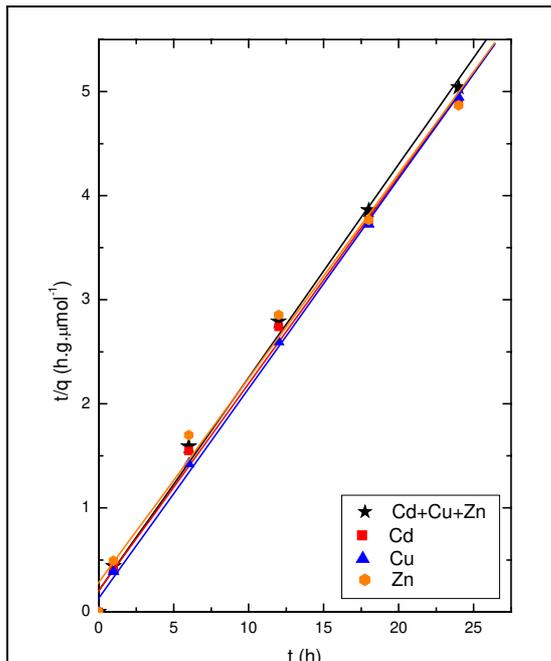


Figura 6.3.5.9 - Regressão linear dos dados experimentais segundo o modelo cinético de pseudo-segunda ordem para Cd, Cu e Zn em ESFZEO4A50%E.

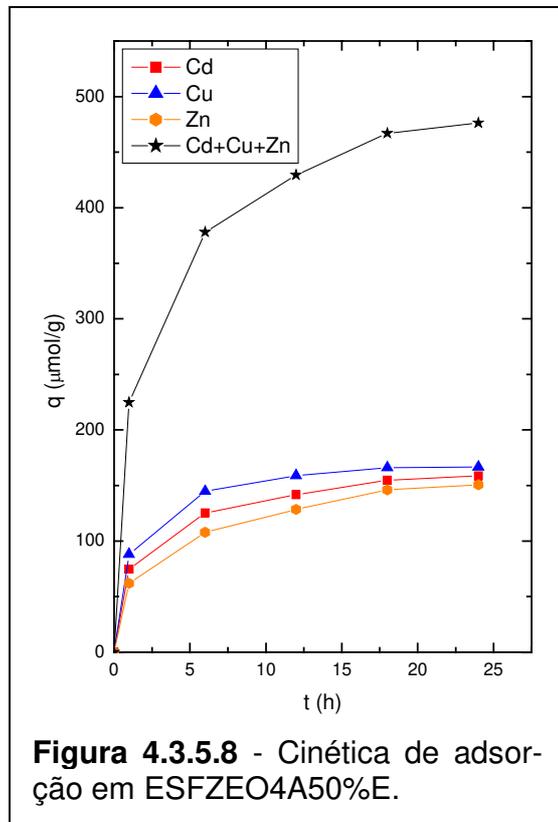


Figura 4.3.5.8 - Cinética de adsorção em ESFZEO4A50%E.

Em resumo, nossos quatro adsorventes BIOL, ZEO4A, ESFZEO4A0%E e ESF-ZEO4A50%E têm uma cinética de adsorção compatível com o modelo de pseudo-segunda ordem. Significa que o processo de adsorção está sendo controlado por um mecanismo de reação química, o qual independe do diâmetro da partícula do adsorvente e da taxa de fluxo através da espessura do filme líquido formado na interface adsorvente - efluente líquido. Ele dependerá apenas da concentração dos íons em solução e da temperatura. Além disto, ele envolveria forças de valências através do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o sorvato (Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}). Notamos que a obstrução dos poros e canais do adsorvente pelo PVA e pelas nanopartículas de alumina, durante o processo de imobilização das partículas de zeólita 4A e da biomassa *Sargassum* sp., retarda significativamente o processo de adsorção,

fazendo com que as esferas necessitem de, pelo menos, 24 h para atingir q_e .

Tabela 6.3.5.13 - Resultados da regressão linear dos dados experimentais segundo o modelo cinético de pseudo-segunda ordem para Cd, Cu e Zn em ESFZE-O4A50%E.

Elementos	Parâmetros				Equações
	$k_{2,ads}$ (g/ μ mol.h)	R	q_e (μ mol/g)	$q_{e, Exp.}$ (μ mol/g)	
Cd	$5,97 \cdot 10^{-3}$	0,99742	163	≥ 159	$y = 0,63371 \cdot 10^{-2} + 0,61505 \cdot 10^{-2}X$
Cu	$9,04 \cdot 10^{-3}$	0,99918	171	≥ 167	$y = 0,38047 \cdot 10^{-2} + 0,58635 \cdot 10^{-2}X$
Zn	$4,45 \cdot 10^{-3}$	0,99436	156	≥ 151	$y = 0,92826 \cdot 10^{-2} + 0,64247 \cdot 10^{-2}X$
Cd+Cu+Zn	$2,06 \cdot 10^{-3}$	0,99766	488	≥ 476	$y = 0,20377 \cdot 10^{-2} + 0,20488 \cdot 10^{-2}X$

6.3.6 Determinação da afinidade dos adsorventes livres e imobilizados pelo Cd, Cu e Zn de um efluente industrial sintético

A nossa intenção é avaliar a competição dos cátions Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} pelos sítios ativos dos adsorventes BIOL, ZEO4A, ESFZEO4A0% e ESFZE-O4A50%E, só que agora estes cátions estariam em soluções monometais de até 6 μ mol/l. Infelizmente, o volume de trabalho que isto demanda e o tempo necessário para executá-lo, ultrapassaria o prazo de conclusão deste trabalho de tese. Optamos, então, por realizar este estudo na sequência da nossa pesquisa e tratar este tema como sugestão de trabalhos futuros singulares. De fato, uma pesquisa sistemática do comportamento cinético e de equilíbrio em nossas esferas adsorventes não existe, já que somos os primeiros a realizar tal desenvolvimento.

6.3.7 Determinação da afinidade dos adsorventes livres e imobilizados e de duas resinas comerciais pelo Cd, Cu e Zn presentes num efluente industrial real típico

Tabela 6.3.7.1 e Tabela 6.3.7.2 resumem, respectivamente, as condições de execução dos testes de adsorção realizados nos adsorventes **BIOL**, **ZEO4A**, **ESFZEO4A0%E**, **ESFZEO4A50%E**, **R_Q** (uma resina comercial quelante, Amberlite IRC748) e **R_{NQ}** (uma resina comercial não quelante, fortemente ácida, Amberlite

RESULTADOS EXPERIMENTAIS: Determinação do Comportamento Cinético e de Equilíbrio na Adsorção de Metais Pesados nos Adsorventes Livres e Imobilizados 208

IR120Na) e os valores encontrados para a capacidade adsortiva efetiva, **q (mg/g)**, e a eficiência de remoção, **ER(%)**, individual e total dos cátions Cd, Cu e Zn, sempre mantendo uma **razão sólido/líquido (S/L)** igual a 10 g/l.

Tabela 6.3.7.1 - Resultados da análise ICP/AES dos testes de adsorção em seis tipos de adsorventes.

Tipo	Variáveis		Adsorventes					
	M(g)	pH	C _i (mg/l)			C _f (mg/l)		
			Cd	Cu	Zn	Cd	Cu	Zn
1	1,0055	5,13	35,97	2,54	111,13	12,56	0,22	58,77
1	1,0045	5,25	35,97	2,54	111,13	12,56	0,21	56,63
2	1,0058	5,21	35,97	2,54	111,13	0,80	0,20	4,17
2	1,0055	5,22	35,97	2,54	111,13	1,14	0,20	5,02
3	1,0050	5,63	35,97	2,54	111,13	4,00	0,47	10,69
3	1,0050	5,63	35,97	2,54	111,13	4,23	0,47	11,75
4	1,0025	6,00	35,97	2,54	111,13	2,51	0,20	10,04
4	1,0030	6,00	35,97	2,54	111,13	2,51	0,20	10,37
5	1,0040	5,40	35,97	2,54	111,13	5,71	0,51	17,10
5	1,0055	5,70	35,97	2,54	111,13	5,71	0,52	18,17
6	1,0041	6,52	35,97	2,54	111,13	0,23	0,20	0,38
6	1,0053	6,50	35,97	2,54	111,13	0,23	0,20	0,44

Solução: K ; V = 0,l; T = 25 °C; t = 24 h; 1=BIOL, 2=ZEO4A, 3=ESFZEO4A0%E, 4=ESFZEO4A50%E, 5=R_{NQ}=IR120Na e 6=R_Q=IRC748.

Tabela 6.3.7.2 - Resultados da capacidade efetiva (**q**) de adsorção e da eficiência de remoção (**ER**) de metais pesados em seis tipos de adsorventes.

Tipo	Adsorventes							
	q (mg/g)				ER (%)			
	Cd	Cu	Zn	Cd+Cu+Zn	Cd	Cu	Zn	Cd+Cu+Zn
1	2,33	0,22	5,21	7,77	65,1	91,3	47,1	52,2
1	2,33	0,23	5,43	7,99	65,1	91,7	49,0	53,6
2	3,50	0,23	10,63	14,36	97,8	92,1	96,2	96,5
2	3,46	0,23	10,55	14,24	96,8	92,1	95,5	95,8
3	3,18	0,21	9,99	13,38	88,9	81,5	90,4	89,9
3	3,16	0,21	9,89	13,26	88,2	81,5	89,4	89,0
4	3,34	0,23	10,08	13,65	93,0	92,1	91,0	91,5
4	3,34	0,23	10,05	13,62	93,0	92,1	90,7	91,3
5	3,01	0,20	9,37	12,58	84,1	79,9	84,6	84,4
5	3,01	0,20	9,25	12,46	84,1	79,5	83,7	83,7
6	3,56	0,23	11,03	14,82	99,4	92,1	99,7	99,5
6	3,56	0,23	11,01	14,80	99,4	92,1	99,6	99,4

Solução: K ; V = 0,l; T = 25 °C; t = 24 h; 1=BIOL, 2=ZEO4A, 3=ESFZEO4A0%E, 4=ESFZEO4A50%E, 5=R_{NQ}=IR120Na e 6=R_Q=IRC748.

Na Tabela 6.3.7.3 mostramos os valores médios da capacidade adsorptiva efetiva, **q** ($\mu\text{mol/g}$) e da eficiência de remoção, **ER**(%), com os quais estabelecemos comparações entre os seis adsorventes estudados e o desempenho deles no tratamento de um efluente industrial real típico.

Tabela 6.3.7.3 - Valores médios de **q** ($\mu\text{mol/g}$) e de **ER**(%).

Adsorvente		q ($\mu\text{mol/g}$)				ER (%)			
Tipo	Nome	Cd	Cu	Zn	Cd+Cu+Zn	Cd	Cu	Zn	Cd+Cu+Zn
1	BIOL	20,7	3,6	81,4	113,5	65,1	91,5	48,1	52,9
2	ZEO4A	31,0	3,6	162,0	196,6	97,3	92,1	95,9	96,2
3	ESFZEO4A0%E	28,2	3,3	152,1	183,6	88,6	81,5	89,9	89,5
4	ESFZEO4A50%E	29,7	3,6	154,0	187,3	93,0	92,1	90,9	91,4
5	R _{NQ} =IR120Na	26,8	3,1	142,4	172,3	84,1	79,7	84,2	84,1
6	R_Q=IRC748	31,7	3,6	168,6	203,9	99,4	92,1	99,7	99,5

Vemos, por essa Tabela 6.3.7.3, que a resina quelante (R_Q=IRC748) é o adsorvente que apresenta a maior afinidade global (traduzida pelo valor de ER (%) de Cd+Cu+Zn) por Cd, Cu e Zn no efluente industrial real bem como a maior capacidade adsorptiva global (traduzida pelo valor de q ($\mu\text{mol/g}$) de Cd+Cu+Zn). Felizmente, a afinidade exibida por nossas esferas adsorventes, especialmente nas esferas ESFZEO4A50%E, atingem valores de ER (%) da mesma ordem de grandeza, embora cerca de 8% menor. Esta diferença está refletida no decréscimo do valor de q ($\mu\text{mol/g}$) de cerca de **204 $\mu\text{mol/g}$** (para R_Q=IRC748) para cerca de **187 $\mu\text{mol/g}$** (para ESFZEO4A50%E) atingido no tratamento do efluente industrial real.

Uma comparação da afinidade individual e global entre os adsorventes bem como da capacidade adsorptiva global é dada pelas seguintes relações:

- $ER_{Cd,6} > ER_{Cd,2} > ER_{Cd,4} > ER_{Cd,3} > ER_{Cd,5} > ER_{Cd,1}$;

RESULTADOS EXPERIMENTAIS: Determinação do Comportamento Cinético e de Equilíbrio na Adsorção de Metais Pesados nos Adsorventes Livres e Imobilizados

- $ER_{Cu,6} = ER_{Cu,2} = ER_{Cu,4} \geq ER_{Cu,1} > ER_{Cu,3} > ER_{Cu,5}$;
- $ER_{Zn,6} > ER_{Zn,2} > ER_{Zn,4} > ER_{Zn,3} > ER_{Zn,5} > ER_{Zn,1}$;
- $ER_{Cd+Cu+Zn,6} > ER_{Cd+Cu+Zn,2} > ER_{Cd+Cu+Zn,4} > ER_{Cd+Cu+Zn,3} > ER_{Cd+Cu+Zn,5} > ER_{Cd+Cu+Zn,1}$; e
- $q_{Cd+Cu+Zn,6} > q_{Cd+Cu+Zn,2} > q_{Cd+Cu+Zn,4} > q_{Cd+Cu+Zn,3} > q_{Cd+Cu+Zn,5} > q_{Cd+Cu+Zn,1}$.

O estabelecimento dessas relações entre os seis adsorventes não nos permite dizer qual é o melhor adsorvente dos seis analisados, uma vez que “*não nos baseamos numa curva completa de adsorção, onde a concentração tenha variado entre 10 mg/l e 200 mg/l, sob as mesmas condições de pH, temperatura e força iônica [124]*”. No entanto, os elevados valores de ER(%) e q ($\mu\text{mol/g}$) atingidos por nossas esferas as coloca na categoria de um excelente e comercialmente competitivo adsorvente.

7. CONCLUSÕES

Nossa pesquisa e desenvolvimento de um adsorvente alternativo, aplicável no tratamento de rejeitos líquidos industriais, contendo baixas concentrações dos metais pesados Cd, Cu e Zn, foi bem sucedida. Atingimos o objetivo geral de produzir esferas adsorventes de zeólita 4A - *Sargassum sp.* com elevada capacidade de captura dos metais pesados Cd, Cu e Zn, com o processo de adsorção ocorrendo com elevada eficiência e com cinética favorável.

A aplicação inovadora do Processo de Gelatinização Externa permitiu-nos produzir sete (7) tipos de adsorventes cerâmicos esféricos: - ESFZEO4A0%E (**esferas de zeólita 4A**, com capacidade máxima de captura de Cd+Cu+Zn de 746 $\mu\text{mol/g}$, com uma velocidade de captura aproximada de 18 $\mu\text{mol/g.h}$ e tendo mostrado uma eficiência de captura de 82%); - ESFZEO4A25% (**esferas de zeólita 4A - *Sargassum sp.***, esferas de zeólita 4A contendo 25% em peso da biomassa *Sargassum sp.*, com uma eficiência de captura de 75%); - ESFZEO4A50%E (**esferas de zeólita 4A - *Sargassum sp.***, esferas de zeólita 4A contendo 50% em peso da biomassa *Sargassum sp.*, com capacidade máxima de captura de Cd+Cu+Zn de 709 $\mu\text{mol/g}$, com uma velocidade de captura aproximada de 20 $\mu\text{mol/g.h}$ e tendo mostrado uma eficiência de captura de 83%); - ESFZEO4A75% (**esferas de zeólita 4A - *Sargassum sp.***, esferas de zeólita 4A contendo 75% em peso da biomassa *Sargassum sp.*, com uma eficiência de captura de 62%); - ESFZEO4A100% (**esferas da biomassa *Sargassum sp.***, esferas contendo 100% em peso da biomassa *Sargassum sp.*, com uma eficiência de captura de 62%); - ESFALU01 (**esferas de alumina de transição**, esferas contendo 100% em peso de alumina, com uma eficiência de captura de 27%); e - ESFCAU400 (**esferas de caulim**, esferas contendo 100% em peso de caulim, com uma eficiência de captura de 21%).

O comportamento de adsorção das esferas ESFZEO4A0%E e ESFZEO4A50%E se ajustam ao modelo de equilíbrio de Langmuir, ao contrário das partículas não imobilizadas de zeólita 4A (ZEO4A) e da biomassa *Sargassum sp.* (BI-OL), presentes nestas esferas, que se ajustam melhor ao modelo de equilíbrio de Freundlich. Esta situação reflete o efeito da obstrução parcial dos poros e canais

de ZEO4A e de BIOL pelas nanopartículas de alumina e pelo PVA. Ao ocupar os poros e canais da estrutura de rede de ZEO4A e a estrutura de poros de BIOL, particularmente as nanopartículas de alumina limitam a quantidade (de $q_{\text{máx.}} = 3.059 \mu\text{mol/g}$ para ZEO4A e $q_{\text{máx.}} = 794 \mu\text{mol/g}$ para BIOL antes para $q_{\text{máx.}} = 746 \mu\text{mol/g}$ e $q_{\text{máx.}} = 709 \mu\text{mol/g}$, respectivamente, para ESFZEO4A0%E e ESFZEO4A50%E, depois da imobilização de ZEO4A e BIOL) e a maneira (formando predominantemente monocamadas) de adsorção dos metais pesados nestes poros e canais. A presença das nanopartículas de alumina altera, também, a afinidade das partículas de ZEO4A e de BIOL, presentes nas referidas esferas envelhecidas, pelos cátions metálicos Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} . A maior chance de adsorção passa a ser do cátion que tem o menor raio de hidratação e/ou a maior capacidade de perder água de hidratação. Aparentemente, no entanto, o processo de adsorção nestas esferas é mais complexo, com os metais se ligando a múltiplos sítios, o que leva os dados experimentais a se ajustarem melhor ao modelo de equilíbrio de Freundlich.

Demonstramos que as esferas ESFZEO4A0%E e ESFZEO4A50%E têm uma cinética de adsorção compatível com o modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Isto é, o processo de adsorção está sendo controlado por um mecanismo de reação química, o qual independe do diâmetro da partícula do adsorvente e da taxa de fluxo através da espessura do filme líquido formado na interface adsorvente - efluente líquido. Ele depende apenas da concentração dos íons em solução e da temperatura. Além disto, ele envolve forças de valências através do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o sorvato.

Nossas esferas ESFZEO4A0%E e ESFZEO4A50%E mostraram uma eficiência de captura (respectivamente, 89,5% e 91,4%) de $\text{Cd}+\text{Cu}+\text{Zn}$ de um efluente industrial real da mesma ordem de grandeza da eficiência apresentada por uma resina quelante comercial (99,5%). Esta elevada eficiência de captura atingida e a possibilidade real de uma produção econômica destas esferas, particularmente com a introdução da biomassa *Sargassum sp.*, coloca nossas esferas na categoria de um excelente e comercialmente competitivo adsorvente dos metais pesados Cd, Cu e Zn.

8. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Nossas esferas adsorventes exibem características físicas e de comportamento de adsorção dos metais pesados Cd, Cu e Zn que permitem antever seu sucesso comercial em aplicações envolvendo o tratamento de grandes volumes de efluentes industriais líquidos contendo baixas concentrações de metais pesados. A confirmação desta potencialidade será obtida com os seguintes trabalhos adicionais:

- **Determinação do comportamento de eluição das esferas adsorventes de zeólita 4A e de zeólita 4A - 50% em peso de *Sargassum sp.* no sistema batelada.** Com este trabalho determinaremos o grau de recuperação dos metais pesados Cd, Cu e Zn bem como verificaremos a estabilidade das esferas adsorventes após, pelo menos, dez (10) ciclos de adsorção - dessorção dos metais pesados;
- **Determinação do comportamento de adsorção - dessorção das esferas adsorventes de zeólita 4A e de zeólita 4A - 50% em peso de *Sargassum sp.* no sistema colunas de leitos fixos.** Pretendemos projetar e construir colunas de leitos fixos visando determinar o comportamento das esferas adsorventes no tratamento de grandes volumes de rejeitos líquidos diluídos industriais, contendo baixas concentrações de metais pesados; e
- **Avaliação do comportamento cinético e de equilíbrio na adsorção de soluções monometais de Cd, Cu e Zn nas esferas adsorventes.** Estabeleçeremos a capacidade máxima de captura do metal pesado bem como a afinidade do nosso adsorvente por Cd, Cu e Zn.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] VOLESKY, B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. **Hydrometallurgy**, v.59, p.203-216, 2001.
- [2] VIEIRA, MAUREM RAMON. Modelagem do processo de biossorção de metais pesados em biomassa de Alga *Sargassum sp*, 2001. 91p. Tese (Doutorado em Engenharia) Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais .Belo Horizonte, 2001.
- [3] AHLUWALIA, S. S., GOYAL, D. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. **Bioresource Technology**, 2006 (Está no prelo).
- [4] SHENG, P. X. et al. Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.275, p131-141, 2004.
- [5] DA SILVA, E. A. et al. Modeling of copper (II) biosorption by marine alga *Sargassum sp*. in fixed-bed column. **Process Biochemistry**, v.38, p.791-799, 2002.
- [6] NASERNEJAD, B. et al. Comparison for biosorption modeling of heavy metals (Cr (III), Cu (II), Zn (II)) adsorption from wastewater by carrot residues. **Process Biochemistry**, v.40, p.1319-1322, 2005.
- [7] FIGUEIRA, M. M. et al. Biosorption of metals in brown seaweed biomass. **Water Resource**, v.34, n.1, pp.196-204, 2000.
- [8] MOREIRA, J. C. Threats by heavy metals: human and environmental contamination in Brazil. **The Science of the total Environment**, v.188, n.1, p.61-71, 1996.
- [9] Ministério de Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente. Classificação das águas doces, salobras e salinas no território nacional - Resolução nº 20, de 18 de junho de 1986, do conselho Nacional de Meio Ambiente (**CONAMA**), Brasília, Brasil, 1986.
- [10] VIEIRA, M.R.; SANTOS, A.; FIGUEIRA, M.E.M. Biomass immobilization: contribution to the waste water treatment of mining processes In: ENVIRONMENT & INNOVATION IN MINING AND MINERAL TECHNOLOGY.1998. M.A. Sánchez, F. Vergara, and S.H. Castro, Eds., University of Concepción-Chile, 1998. v.II, p.153-160.
- [11] AHALYA, N., RAMACHANDRA, T. V., KANAMADI, R. D. **Biosorption of heavy metals.** Disponível em: <<http://www.ces.iisc.ernet.in/energy/water/paper/biosorption/biosorption.htm>> Acesso em 22 março 2006.
- [12] HERRERO, R. et al. Interactions of cadmium (II) and protons with dead biomass of marine algae *Fucus sp*. **Marine Chemistry**, v.99, n.1-4,

- p.106-116, 2006.
- [13] KENTISH, S. E., STEVENS, G. W. Innovations in separation technology for the recycling and re-use of liquid waste streams. **Chemical Engineering Journal**, v.84, p.149-159, 2001.
- [14] BABEL, S., KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v.B97, p.219-243, 2003.
- [15] MAMERI, N. et al. Batch zinc biosorption by a bacterial nonliving streptomyces rimosus biomass. **Water Resource**, v.33, n.6, pp.1347-1354, 1999.
- [16] YABE, M. J. S., OLIVEIRA, E. Heavy metals removal in industrial effluents by sequential adsorbent treatment. **Advances in Environmental Research**, v.7, p.263-272, 2003.
- [17] APAK, R. et al. Heavy metals cation retention by unconventional sorbents (red muds and fly ashes). **Water Resource**, v.32, n.2, pp.430-440, 1998.
- [18] KOSMULSKI, M. Adsorption of cadmium on alumina and silica: analysis of the values of stability constants of surface complexes calculated for different parameters of triple layer model. **Colloids and Surface**, v.117, p.201-214, 1996.
- [19] WANG, J. Y. et al. Removal of heavy metal from kaolin using an upward electrokinetic soil remedial (UESR) technology. **Journal of Hazardous Material**, v.128, p.73-79, 2006.
- [20] ADEBOWALE, K. O., UNUABONAH, I. E., OLU-OWOLABI, B. I. Adsorption of some heavy metal ions on sulfate and phosphate-modified kaolin. **Applied Clay Science**, v.29, p.145-148, 2005.
- [21] SEN, T. K., MAHAJAN, S. P., KHILAR, K. C. Adsorption of Cu^{2+} and Ni^{2+} on iron oxide and kaolin and its importance on Ni^{2+} transport in porous media. *Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects*, v.211, p.91-102, 2002.
- [22] ARIAS, M., BARRAL, M. T., MEJUTO, J. C. Enhancement of copper and cadmium adsorption on kaolin by the presence of humic acids. **Chemosphere**, v.48, p.1081-1088, 2002.
- [23] ÖREN, A. H., KAYA, A. Factors affecting adsorption characteristics of Zn^{2+} on two zeolites. **Journal of Hazardous Material**, v.131, n.1-3, p.59-65, 2006.
- [24] WINGENFELDER, U. et al. Adsorption of Pb and Cd by amine-modified zeolite. **Water Research**, v.39, p.3287-3297, 2005.
- [25] INGLEZAKIS, V. J., GRIGOROPOULOU, H. Effects of operating conditions on the removal of heavy metals by zeolite in fixed reactors. **Journal of Hazardous Material**, v.B112, p.37-43, 2004.
- [26] PITCHER, S. K., SLADE, R. C. T., WARD, N. I. Heavy metal removal from motorway stormwater using zeolites. **Science of the Total**

- Enironment**, v.334-335, p.161-166, 2004.
- [27] INGLEZAKIS, V. J., LOIZIDOU, M. M., GRIGOROPOULOU, H. P. Ion exchange studies on natural and modified zeolites and the concept of exchange site accessibility. **Journal of Colloid and interface Science**, v.275, p.570-576, 2004.
- [28] BAILEY, S. E. et al. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. **Water Resource**, v.33, n.11, p.2469-2479, 1999.
- [29] CURKOVIC, L., CERJAN-STEFANOVIC, S., FILIPAN, T. Metal ion exchange by natural and modified zeolites. **Water Resource**, v.31, n.6, p.1379-1382, 1997.
- [30] MISAELIDES, P. et al. Investigation of chemical processes at mineral surface using accelerator-based and surface analytical techniques: heavy metal sorption on zeolite crystal. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, v.B113, p.296-299, 1996.
- [31] EL-KAMASH, A. M., ZAKI, A. A., EL-GELEEL, M. A. Modeling batch kinetics and thermodynamics of zinc and cadmium ions removal from waste solution using synthetic zeolite A. **Journal of Harzardous Material**, v.B127, p.211-220, 2005.
- [32] HUI, K. S., CHAO, C. Y. H., KOT, S. C. Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash. **Journal Hazardous Materials**, v.B127, p.89-101, 2005.
- [33] BISKUP, B., SUBOTIC, B. Kinetic analysis of the exchange process between sodium ions from zeolite A and cadmium, copper and nickel ions from solutions. **Separation Purification Technology**, v.37, p.17-31, 2004.
- [34] AHMED, S., CHUGHTAI, S., KEANE M. A. The removal of cadmium and lead from aqueous solution by ion exchange with Na-Y zeolite. **Separation Purification Technology**, v.13, p.57-64, 1998.
- [35] MONDALE, K. D., CARLAND, R. M., APLAN, F. F. The comparative ion exchange capacities of natural sedimentary and synthetic zeolites. **Minerals Engineering**, v.8, n.4/5, p.535-548, 1995.
- [36] JEON, C., YOO, Y. J., HOELL, W. H. Environmental effects and desorption characteristics on heavy metal removal using carboxylated alginic acid. **Bioresource Tecnology**, v.96, p.15-19, 2005.
- [37] PADMAVATHY, V., VASUDEVAN, P., DHINGRA, S.C. Thermal and spectroscopic studies on sorption of nickel ion on protonated baker's yeast. **Chemosphere**, v.52, p.1807-1817, 2003.
- [38] JEON, C., PARK, J. Y., YOO, Y, J. Novel immobilization of alginate acid for heavy metal removal. **Biochemical Engineering Journal**, v.11, p.159-166, 2002.
- [39] BARBA, D., BEOLCHINI, F., VEGLIO, F. A simulation study on biosorption metals by confined biomass in UF/MF membrane reactors. **Hydrometallurgy**, v.59, p.89-99, 2001.

- [40] HUANG, C.-P., HUANG, C.-P., MOREHART, A. L. The removal of Cu(II) from dilute aqueous by *saccharoyces ceerevisiae*. **Water Resource**, v.24, n.4, p.433-439, 1990.
- [41] MIRETZKY, P., SARALEGUI, A., CIRELLI, A. F. Simultaneous heavy metal removal mechanism by dead macrophytes. **Chemosphere**, v.62, p.247-254, 2006.
- [42] BLEUEL, C. et al. The use of the aquatic moss *Fontinalis antipyretica* L. ex Hedw. as a bioindicator for heavy metals 3. Cd²⁺ accumulation and biochemical stress response of two *Fontinalis* species. **Science of the Total Environment**, v.345, p.13-21, 2005.
- [43] SIVACI, E. R., SIVACI, A., SÖKMEM, M. Biosorption of cadmium by *Myriophyllum spicatum* L. and *Myriophyllum triphyllum* orchard. **Chemosphere**, v.56, p.1043-1048, 2004.
- [44] KESKINKAN, O. et al. Heavy metal adsorption properties of a submerged aquatic plant (*Ceratophyllum demersum*). **Bioresource Technology**, v.92, p.197-200, 2004.
- [45] MARTINS, R. J. E., PARDO, R., BOAVENTURA, R. A. R. Cadmium(II) and zinc(II) adsorption by the aquatic moss *Fontinalis antipyretica*: effects of temperature, pH and water hardness. **Water Research**, v.38, p.693-699, 2004.
- [46] KESKINKAN, O. et al. Heavy metal adsorption characteristic of a submerged aquatic plant (*Myriophyllum spicatum*). **Process Biochemistry**, v.39, p.179-183, 2003.
- [47] SEKHAR, K. C. et al. Removal of heavy metals using a plant biomass with reference to environmental control. **International Journal of Mineral Processing**, v.68, p.37-45, 2003.
- [48] PRASAD, M. N. V., FREITAS, H. Removal of toxic metals from solution by leaf, stem, and root phytomass of *Quercus ilex* L. (holly oak). **Environmental Pollution**, v.110, p.277-283, 2000.
- [49] SCHNEIDER, I. A. H., SMITH, R. W. RUBIO, J. Effect of mining chemicals on biosorption of Cu(II) by the non-living biomass of the macrophyte *Potamogeton Lucens*. **Minerals Engineering**, v.12, n.3, p.255-260, 1999.
- [50] PINO, G. H. et al. Biosorption of cadmium by green coconut shell powder. **Minerals Engineering**, v.19, p.380-387, 2006.
- [51] FIOL, N. et al. Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste. Separation and Purification **Tecnology**, 2006 (Está no prelo).
- [52] MARTÍNEZ, M. et al. Removal of lead(II) and cadmium(II) from aqueous solutions using grape stalk waste. **Journal of Hazardous Material**, v.131, p.203-211, 2006.
- [53] HAN, R. et al. Biosorption of copper(II) and lead (II) from aqueous

- solution by chaff in a fixed-bed column. **Journal of Harzardous Materials**, v.1, p.12-19, 2005.
- [54] PAGNANELLI, F., MAINELLI, L., TORO, L. Optimisation and validation of mechanistic models for heavy metal bio-sorption onto a natural biomass. **Hydrometallurgy**, v.80, p.107-125, 2005.
- [55] SAEED, A., AKHTER, M. W., IQBAL, M. Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent. **Separation and Purification Technology**, v.45, p.25-31, 2005.
- [56] MONTANHER, S. F., OLIVEIRA, E. A., ROLLEMBERG, M. C. Removal of metal ions from aqueous solution by sorption onto rice bran. **Journal of Hazardous Materials**, v.B117, p. 207-211, 2005.
- [57] BASCI, N., KOCADAGISTAN, E., KOCADAGISTAN, B. Biosorption of copper(II) from aqueous solution by wheat shell. **Desalination**, v.164, p.135-140, 2004.
- [58] TARLEY, C. R. T., ARRUDA, M. A. Z. Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents. **Chemosphere**, v.54, p.987-995, 2004.
- [59] CHUBAR, N., CARVALHO, J. R., CORREIA, M. J. N. Cork biomass as biosorbent for Cu(II), Zn(II) and Ni(II). **Colloids and A: Physicochem. Eng. Aspects**, v.230, p.57-65, 2004.
- [60] PAGNANELLI, F. et al. Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterisation and equilibrium modelling. **Chemical Engineering Science**. v.58, p.4709-4717, 2003.
- [61] IQBAL, M., SAEED, A., AKHATAR, N. Petiolar felt-sheath of palm: a new biosorbent for removal of heavy metals from contaminated water. **Bioresouce Technology**, v.81, p.151-153, 2002.
- [62] PAGNANELLI, F., TORO, L., VEGLIÒ, F., Olive mill solid residues as heavy metal sorbent material: a preliminary study. **Waste Management**, v.22, p.901-907, 2002.
- [63] HAWARI, A. H., MULLIGAN, C. N. Biosorption of lead(II), copper(II) and nickel(II) by anaerobic granular biomass. **Bioresource Technology**, v.97, p.692-700, 2006.
- [64] HAWARI, A. H., MULLIGAN, C. N. Heavy metals uptake mechanism in fixed-bed column, by calcium-treated anaerobic biomass. **Process Biochemistry**, v.41, p.187-198, 2006.
- [65] XUEJIANG, W. et al. Biosorption of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions by dried activated sludge. **Minerals Engineering**, 2005.
- [66] GULNAZ, O., SAYGIDEGER, S., KUSVURAN, E. Study of Cu(II) biosorption by dried activated sludge: effect of physico-chemical environment and kinetics study. **Journal of Hazardous Materials**, v.B120, p.193-200, 2005.
- [67] NORTON, L., BASKARAN, K., MCKENZIE, T. Biosorption of zinc from

- aqueous solution using biosolids. **Advances in Environmental Research**, v.8, p.629-635, 2004.
- [68] OZDEMIR, G. et al. Heavy metal biosorption by biomass of *Ochrobactrum anthropi* producing exopolysaccharide in activated sludge. **Bioresource Technology**, v.90, p.71-74, 2003.
- [69] GUIBAUD, G. et al. Relation between extracellular polymers' composition and its ability to complex Cd, Cu and Pb. **Chemosphere**, v.52, p.1701-1710, 2003.
- [70] LIU, Y. et al. A general model for biosorption of Cd²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ by aerobic granules. **Journal of Biotechnology**, v.102, p.233-2939, 2003.
- [71] LIU, Y. et al. Biosorption kinetics of cadmium(II) on aerobic granular sludge. **Process Biochemistry**, v.38, p. 997-1001, 2003.
- [72] LISTER, S. K., LINE, M. A. Potencial utilisation of sewage sludge and paper mill waste for biosorption of metals from polluted waterways. **Bioresource Technology**, v.79, p.35-39, 2001.
- [73] VIJAYARAGHAVAN, K., PALANIVELU, K., VELAN, M. Biosorption of copper(II) and cobalt(II) from aqueous solution by crab shell particles. **Bioresource Technology**, v.94, p.27-34,2005.
- [74] KIM, D. S. The removal by crab shell of mixed heavy metal ions in aqueous solution. **Bioresource Technology**, v.87, p.355-357, 2003.
- [75] CHEN, J-Z. et al. Biosorption of lead, cadmium and mercury by immobilized *Microcystis aeruginosa* in a column. **Process Biochemistry**, v.40, p.3675-3679, 2005.
- [76] LU, W-B. et al. Biosorption of lead, cooper and cadmium by an indigenous isolate *Enterobacter sp.* J1 possessing high heavy-metal resistance. **Journal of Hazardous Material**, v.91,p.110-115,2005.
- [77] IYER, A. MODY, K., JHA, B. Biosorption of heavy metals by a marine bacterium. **Marine Pollution Bulletin**, v.50, p.340-343, 2005.
- [78] LIU, H-L. et al. Biosorption of Zn(II) and Cu(II) by the indigenous *Thiobacillus thiooxidans*. **Chemical Engineering Journal**, v.97, p.195-201, 2004.
- [79] PAGNANELLI, F., VEGLIÒ, F., TORO, L. Modelling of the acid-base properties of natural and syntetic adsorbent materials used for heavy metal removal from aqueous solutions. **Chemosphere**, v.54, p.905-915, 2004.
- [80] STANLEY, L. C., OGDEN, K. L., Biosorption of copper(II) from chemical mechanical planarization wastewater. **Journal of Environmental Management**, v.69, p.289-297, 2003.
- [81] LÁZARO, N. et al. Heavy metal biosorption by gellan gum gel beads. **Water Research**, v.37, p.2118-2126, 2003.
- [82] PAGNANELLI, F. et al. Metal speciation and pH effect on Pb, Cu, Zn, and Cd biosorption onto *Sphaerotilus natans*: Langmuir-type empirical model.

- Water Research**, v.37, p.627-633, 2003.
- [83] LEBEAU, T. et al. Cadmium biosorption by free and immobilised microorganisms cultivated in a liquid soil extract medium: effects of Cd, pH and techniques of culture. **The Science of the Total Environment**, v.291, p.73-83, 2002.
- [84] PAGNANELLI, F., ESPOSITO, A., VEGLIÒ, F. Multi-metallic modelling for biosorption of binary systems. **Water Research**, v.36, p. 4095-4105, 2002.
- [85] VEIT, M. T. et al. Adsorption isotherms of copper(II) for two species of dead fungi biomasses. **Process Biochemistry**, v.40, p.3303-3308, 2005.
- [86] LIN, C-C, LIN, H-L. Remediation of soil contaminated with the heavy metals (Cd²⁺). **Journal of Hazardous Materials**, v.A122, p.7-15, 2005.
- [87] ARICA, M. Y. et al. Biosorption of Hg²⁺, Cd²⁺, and Zn²⁺ by Ca-alginate and immobilized wood-rotting fungus *Funalia trogii*. **Journal of Hazardous Materials**, v.B109, p.191-199, 2004.
- [88] IQBAL, M., EDYVEAN, R. G. J. Biosorption of lead, copper and zinc ions on loofa sponge immobilized biomass of *Phanerochaete chrysosporium*. **Minerals Engineering**, v.17, p.217-223, 2004.
- [89] LI, Q. et al. Simultaneous biosorption of cadmium (II) and lead (II) ions by pretreated biomass of *Phanerochaete chrysosporium*. **Separation and Purification Technology**, v. 34, p.135-142, 2004.
- [90] YAN, G., VIRARAGHAVAN, T. Heavy-metal removal from aqueous solution by fungus *Mucor rouxii*. **Water Research**, v.37, p.4486-4496, 2003.
- [91] BAYRAMOGLU, G., BEKTAS, S., ARICA, M. Y., Biosorption of heavy metal ions on immobilized white-rot fungus *Trametes versicolor*. **Journal of Hazardous Materials**, v.B101, p. 285-300, 2003.
- [92] ARICA, M. Y. et al. Ca-alginate as a support for Pb (II) and Zn (II) biosorption with immobilized *Phanerochaete chrysosporium*. **Carbohydrate Polymers**, v.52, p.167-174, 2003.
- [93] BAYRAMOGLU, G. et al. Entrapment of *Lentinus sajor-caju* into Ca-alginate gel beads for removal of Cd (II) ions from aqueous solution: preparation and biosorption kinetics analysis. **Microchemical Journal**, v.72, p.63-76, 2002.
- [94] KAÇAR, Y. et al. Biosorption of Hg (II) and Cd (II) from aqueous solution: comparison of biosorptive capacity of alginate and immobilized live and heat inactivated *Phanerochaete chrysosporium*. **Process Biochemistry**, v.37, p.601-610, 2002.
- [95] ARICA, M. Y., KAÇAR, Y., GENÇ, O. Entrapment of white-rot fungus *Trametes versicolor* in Ca-alginate beads: preparation and biosorption kinetic analysis for cadmium removal from an aqueous solution. **Bioresource Technology**, v.80, p. 121-129, 2001.

- [96] YAN, G., VIRARAGHAVAN, T. Heavy metal removal in a biosorption column by immobilized *M. rouxii* biomass. **Bioresource Technology**, v.78, p.243-249, 2001.
- [97] SAY, R., DENIZLI, A., ARICA, M. Y. Biosorption of cadmium (II), lead (II) and copper (II) with the filamentous fungus *Phanerochaete chrysosporium*. **Bioresource Technology**, v.76, p.67-70, 2001.
- [98] YIN, P. et al. Biosorption removal of cadmium from aqueous solution by using pretreated fungal biomass cultured from starch wastewater. **Water Resource**, v.33, n.8, p.1960-1963, 1999.
- [99] MATHEICKAL, J.T., YU, Q. Biosorption of lead (II) from aqueous solutions by *Phellinus Badius*. **Minerals Engineering**, v.10, n.9, p.947-957, 1997.
- [100] KAPPOR, A., VIRARAGHAVAN, T. Fungal biosorption - an alternative treatment option for heavy metals bearing wastewaters: a review. **Bioresource Technology**, v.53, p.195-206, 1995.
- [101] HUANG, C., HUANG, C. P., MOREHART, A. L. Proton competition in Cu(II) adsorption by fungal Mycelia. **Water Resource**, v.25, n.11, p.1365-1375, 1991.
- [102] PAVASANT, P. et al. Biosorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} , and Zn^{2+} using dried marine green macroalga *Caulerpa lentillifera*. **Bioresource Technology**, 2005.
- [103] TÜZÜN, I. et al. Equilibrium and kinetic studies on biosorption of Hg(II), Cd(II) and Pb(II) ions onto microalga *Chlamydomonas reinhardtii*. **Journal of Environmental Management**, v.77, p.85-92, 2005.
- [104] GUPTA, V. K. et al. Biosorption of copper(II) from aqueous solution by *Spiragya* species. **Journal of Colloid and Interface Science**, 2005.
- [105] VIJAYARAGHAVAN, K. et al. Biosorption of copper, cobalt and nickel by marine green alga *Ulva reticulata* in a packed column. **Chemosphere**, v.60, p.419-426, 2005.
- [106] CHOJNACKA, K., CHOJNACKI, A., GÓRECKA, H. Biosorption of Cr^{3+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} ions by blue-green algae *Spirulina sp.*: kinetics, equilibrium and the mechanism of the process. **Chemosphere**, v.59, p.75-84, 2005.
- [107] KALYANI, S., RAO, P. S., KRISHNAIAH, A. Removal of nickel (II) from aqueous solution using marine macroalgae as the sorbing biomass. **Chemosphere**, v.57, 1225-1229, 2004.
- [108] SHENG, P. X. et al. Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine alga biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanism. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.275, p.131-141, 2004.
- [109] FENG, D., ALDRICH, C. Adsorption of heavy metals by biomaterials derived from the marine alga *Ecklonia maxima*. **Hydrometallurgy**, v.73,

- p.1-10, 2004.
- [110] LEE, H. S. et al. Effect of aluminum in two-metal biosorption by an alga biosorbent. **Minerals Engineering**, v.17, p.487-493, 2004.
- [111] HASHIM, M. A ., CHU, K. H. Biosorption of cadmium by brown, green, and red seaweeds. **Chemical Engineering Journal**, v.97, p.249-255, 2004.
- [112] DAVIS, T. A., VOLESKY, B., MUCCI, A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. **Water Reserach**, v.37, p.4311-4330, 2003.
- [113] KAEWSARN, P. Biosorption of copper(II) from aqueous solution by pre-treated biomass of marine algae *Padina sp.*. **Chemosphere**, v. 47, 1081-1085, 2002.
- [114] TERRY, P. A., STONE, W. Biosorption of cadmium and copper contaminated water by *Scenedesmus abundans*. **Chemosphere**, v.47, p.249-255, 2002.
- [115] GIN, K. Y-H., TANG, Y-Z., AZIZ, M. A. Derivation and application of new model for heavy metal biosorption by algae. **Water Research**, v.36, p.1313-1323, 2002.
- [116] DÖNMEZ, G. Ç. et al. A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae. **Process Biochemistry**, v.34, p.885-892, 1999.
- [117] ÖZER, A., ÖZER, D., EKIZ, H. I. Application of Freundlich and Langmuir models to multistage purification process to remove heavy metal ions by using *Schizomeris leibleinii*. **Process Biochemistry**, v.34, p.919-927, 1999.
- [118] MATHEICKAL, J. T., YU, Q. Biosorption of lead(II) and copper(II) from aqueous solution by pre-treated biomass of Australian marine algae. **Bioresource Technology**, v.69 p.223-229, 1999.
- [119] AKSU, Z., AÇIKEL, Ü. A sigle-staged bioseparation process for simultaeous removal of copper(II) and chromium(VI) by using *C. Vulgaris*. **Process Biochemistry**, v.34, p.589-599, 1999.
- [120] YU, Q. et al. Heavy metal uptake capacities of common marine macro algal biomass. **Water Resource**, v.33, n.6, p.1534-1537, 1999.
- [121] MATHEICKAL, J. T., YU, Q., WOODBURN, G. M. Biosorption of Cadmium (II) from aqueous solution by pre-treated biomass of marine alga *Durvillaea Potatorum*. **Water Resource**, v.33, n.2, p.335-342, 1999.
- [122] SEKI H., SUZUKI, A. Biosorption of heavy metal Ions to brown algae, *Macrocystis pyrifera*, *Kjellmaniella crassifolia*, and *Undaria pinnatifida*. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.206, p.297-301, 1998.
- [123] KRATOCHVIL, D., VOLESKY, B. Biosorption of Cu from ferruginous wastewater by algal biomass. **Water Resource**, v.32, n.9, p.2760-2768, 1998.

- [124] KRATOCHVIL, D., VOLESKY, B. Advances in the biosorption of heavy metals. **Trends Biotechnology**, v.16, p.291-300, 1998
- [125] LEE, H. S., VOLESKY, B. Interaction of light metals and protons with seaweed biosorbent. *Water Resource*, v.31, n.12, p.3082-3088, 1997.
- [126] MATHEICKAL, J., YU, Q. Biosorption of lead from aqueous solution by marine algae *Ecklonia radiata*. *Water Science Technology*, v.34, n.9, p. 1-7, 1996.
- [127] DA COSTA, A.C.A, MESQUITA, L. M. S., TORNOVSKY, J. Batch and continuous heavy metals biosorption by a brown seaweed from a zinc-production plant. **Minerals Engineering**, v.9, n.8, p.811-824, 1996.
- [128] KRATOCHVIL, D., FOUREST, E., VOLESKY, B. Biosorption of copper by *Sargassum fluitans* biomass in fixed-bed column. **Biotechnology Letters**, v.17, p. 777-782, 1995.
- [129] HOLAN, Z. R., VOLESKY, B., PRASETYO, I. Biosorption of cadmium by biomass of marine algae. **Biotechnology and Bioengineering**, v.41, p.819-825, 1993.
- [130] MARTINS, B. L. et al. Sorption and desorption of Pb²⁺ ions by dead *Sargassum* sp. biomass. **Biochemical Engineering Journal**, v.27, p.310-314, 2006.
- [131] PADILHA, F. P. FRANÇA, F. P., DA COSTA, A. C. A. The use of waste biomass of *Sargassum* sp. for the biosorption of copper from simulated semiconductor effluents. **Bioresource Technology**, v.96, p.1511-1517, 2005.
- [132] CARMONA, M. E. R., DA SILVA, M. A. P., LEITE, S. G. F. Biosorption of chromium using factorial experimental design. **Process Biochemistry**, v.40, p.779-788, 2004.
- [133] CRUZ, C. V. et al. Kinetic modeling and equilibrium studies during cadmium biosorption by dead *Sargassum* sp. biomass. **Bioresource Technology**, v.91, 249-257, 2004.
- [134] KALYANI, S., RAO, P. S., KRISHNAIAH, A. Removal of nickel(II) from aqueous solution using marine macroalgae as the sorbing biomass. **Chemosphere**, v.57, p.1225-1229, 2004.
- [135] DE FRANÇA, F. P., TAVARES, A. P. M., DA COSTA, A. C. A. Calcium interference with continuous biosorption of zinc by *Sargassum* sp. (*Phaeophyceae*) in tubular laboratory reactors. **Bioresource Technology**, v.83, p.159-163, 2002.
- [136] VALDMAN, E. et al. Continuous biosorption of Cu and Zn by immobilized waste biomass *Sargassum* sp.. **Process Biochemistry**, v.36, p.869-873, 2001.
- [137] DAVIS, T. A. VOLESKY, B., VIEIRA, R. H. S. F. *Sargassum* seaweed as biosorbent for heavy metals. **Water Resource**, v.34, n.17, p.4270-4278, 2000.

- [138] BÜYÜKTUNCEL, E. et al. Poly(vinylalcohol) coated/Cibacron Blue F3GA-attached polypropylene hollow fiber membranes for removal of cadmium ions from aquatic systems. **Reactive & Functional Polymers**, v.47, p.1-10, 2001.
- [139] BRINKER, C. J., SCHERER, G. W. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. San Diego: Academic Press, Inc. 1990. 303p.
- [140] SANTOS. ARMINDO. *Determinação das condições de obtenção de esferas e de pastilhas de alumina via processamento sol-gel*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, 1990. 168p. Dissertação (Mestrado).
- [141] TIEN, C. Adsorption calculations and modeling. New York: Butterworth-Heinemann, 1994. 244p.
- [142] HO, Y.S., MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v.34, p.451-465, 1999.
- [143] KIRK, R. E. & OTHMER, D. F. Aluminum compounds to azo dyes. In: -&-. **Encyclopedia of Chemical Technology**. 2nd ed. New York: Interscience, 1967, v.2, p. 1-65.
- [144] KIRK, R. E. & OTHMER, D. F. Adsorption, theoretical. In: -&-. **Encyclopedia of Chemical Technology**. 2nd ed. New York: Interscience, 1963, v.1, p. 421-470.
- [145] TRCKOVA, M. et al. Kaolin, bentonite, and zeolite as feed supplements for animals: health advantages and risks. **Vet. Med. – Czech**, v.49, n.10, p.389-390, 2004.
- [146] YAVUZ, Ö., ALTUNKAYNAK, Y., GÜZEL, F. Removal of copper, nickel, cobalt, and manganese, from aqueous solution by kaolinite. **Water Research**, v.37, p.948-952, 2003.
- [147] MIRANDA-TREVINO, J. C., COLES, C. A. Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH. **Applied Clay Science**, v.23, p.133-139, 2003.
- [148] COLES, C. A., YONG, R. N., Aspects of kaolinite characterization and retention of Pb and Cd. **Applied Clay Science**, v.22, p.39-45, 2002.
- [149] SURAJ, G., IYER, C. S. P., LALITHAMBIKA, M. Adsorption of cadmium and copper by modified kaolinites. **Applied Clay Science**, v.13, p.293-306, 1998.
- [150] SURAJ, G. et al. The effect of micronization on kaolinites and their sorption behaviour. **Applied Clay Science**, v.12, p.111-130, 1997.
- [151] ANGOVE, M. J., JOHNSON, B. B., WELLS, J. D. Adsorption of cadmium(II) on kaolinite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.126, p.137-147, 1997.
- [152] BARRER, R. M. Zeolite Synthesis : Some Chemical Aspects. In : **Proceedings of the Sixth International Zeolite Conference**. Reno/USA

- 10-15 July 1983 Eds. David Olson and Attilio Bisio, Butterworths, p.17-30.
- [153] FLANIGEN, E. M. Molecular Sieve Zeolite Technology - The First Twenty-Five Years. In : **Proceedings of the Fifth International Conferences on Zeolites**. Naples, Italy, 2 - 6 June 1980 Ed. Dr. L. V. C. Rees, p.760-780.
- [154] NABER, J. E. et al. Industrial applications of zeolite catalysis. In : **Proceedings of the 10th International Zeolite Conference on Studies in Surface Science and Catalysis**, V.84. Zeolites and Related Microporous Materials : State of the Art 1994 PART C, July 17-22, 1994, Eds. J. Witkamp, H. G. Karge, H. Pfeifer, W. Holderich, p. 2197 - 2219.
- [155] HERTZENBERG, E. P. Use of Zeolite NaA for removal of trace heavy metals from metal plating wastewater. In : **Proceedings of the Sixth International Zeolite Conference**. Reno/USA 10-15 July 1983 Eds. David Olson and Attilio Bisio, Butterworths, p. 975-983.
- [156] JEWUR, S. S. Química de zeólitas e catálise. **Química Nova**, v.8, n.2, p.99-105, 1985.
- [157] VEDRINE, J. C. General overview of the characterization of zeolites. In : **Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Zeolite Microporous Solids : Synthesis, Structure, and Reactivity**. Sintra-Estoril, Portugal, May 13-25, 1991. Eds. Eric G. Derouane, Francisco Lemos, Claude Naccache and Fernando R. Ribeiro, p. 107-131.
- [158] JACOBS, P. A. Mechanisms of Formation and Stabilization of Metals in the Pore Structure of Zeolites. In : **Proceedings of a workshop : Studies in Surface Science and Catalysis 12 METAL MICROSTRUCTURES IN ZEOLITES : Preparation - Properties - Applications**. Bremen, Sept. 22-24, 1982, Eds. P. A. Jacobs, N. I. Jaeger, P. Jim, G. Schulz-Ekloff. p.71-85.
- [159] FEIJEN, E. J. P. , MARTENS, J. A. & JACOBS, P. A. Zeolites and their mechanism of synthesis. In : **Proceedings of the 10th International Zeolite Conference on Studies in Surface Science and Catalysis**, V.84. Zeolites and Related Microporous Materials : State of the Art 1994 PART C, July 17-22, 1994, Eds. J. Witkamp, H. G. Karge, H. Pfeifer, W. Holderich, p. 3-21.
- [160] SZOSTAK, R., THOMAS, T. L. Preparation of Ferrisilicate ZSM-5 molecular sieves. **J. Catal.**, v.100, p.555-557, 1986.
- [161] KUMAR, R. et al. Synthesis of iron-silicate analogs of zeolite beta. **Zeolites**, v.10, p.85 -89, February, 1990.
- [162] CORMA, A., KAN. Q. & REY, F. Synthesis of Si³⁺ and Ti-Si-MCM-48 mesoporous materials with controlled pore sizes in the absence of polar organic additives and alkali metal ions. **Chemical Communications**, n.5, p. 579-580, 1998.
- [163] INUI, T. et al. Environments of iron in Fe-Silicates Synthesized by the Rapid Crystallization Method. **J. Catal.**, v.139, p.482-489, 1993.

- [164] NOVAKOVA, J. et al. Properties of different Fe(III) species introduced into NH₄-Y zeolites. *Zeolites*, v.2, p.17-22, January, 1982.
- [165] DUKE, C. V. A., LATHAM, K. & WILLIAMS, C. D. Isomorphous substitution of Fe⁺³ in LTL framework using potassium ferrate (VI). *Zeolites*, v.15, p.213-218, 1995.
- [166] KUMAR, R. et al. Convenient synthesis of crystalline microporous transition metal silicates using complexing agents. In : **Proceedings of the 10th International Zeolite Conference on Studies in Surface Science and Catalysis**, V.84. Zeolites and Related Microporous Materials : State of the Art 1994 PART C, July 17-22, 1994, Eds. J. Witkamp, H. G. Karge, H. Pfeifer, W. Holderich, p.109-116.
- [167] KOTASTHANE, A. N. et al. Synthesis and characterization of alumino and ferrisilicate pentasyl zeolites. *Zeolites*, v.6, p.253-260, July, 1986.
- [168] ZIOLEK, M. & NOWAK, I. Synthesis and characterization of niobium-containing MCM-41. *Zeolites*, v.18, p.356-360, 1997.
- [169] HARTMAN, M., RACOUCHOT, S. & BISCHOF, C. Synthesis and redox properties of MCM-48 containing copper and zinc. **Chemical Communications**, p.367-2368, 1997.
- [170] AUDETTE, R. J. & QUAIL, J. W. Potassium, Rubidium, Cesium and Barium Ferrates (VI). Preparations, Infrared Spectra and Magnetic Susceptibilities. *Inorganic Chemistry*, v.11, n.8, p.1904-1908, 1972.
- [171] KULKARNI, S. et al. Studies in the synthesis of ZSM-5 zeolites. *Zeolites*, v.2, p.313- 318, October, 1982.
- [172] LaPIERRE, R. B. et. al. The framework topology of ZSM-12 : A high-silica zeolite. *Zeolites*, v.5, p.347-348, November, 1985.
- [173] KOKOTAILO, G. T. et. al. The framework topology of ZSM-22 : A high-silica zeolite. *Zeolites*, v.5, p.349-351, November, 1985.
- [174] ROHRMAN, A. C. et al. The framework topology of ZSM-23 : A high-silica zeolite. *Zeolites*, v.5, p.352-354, November, 1985.
- [175] SCHLENKER, J. L. et al. The framework topology of ZSM-48 : A high-silica zeolite. *Zeolites*, v.5, p.355-358, November, 1985.
- [176] CORMA, A., CORELL, C. & PEREZ-PARIENTE, J. Synthesis and characterization of the MCM-22 zeolite. *Zeolites*, v.15, p.2-8, 1995.
- [177] UNVERRICHT, S. et. al. Zeolite ZSM-22 : Synthesis, dealumination and Structural Characterization. In : **Proceedings of the 10th International Zeolite Conference on Studies in Surface Science and Catalysis**, V.84. Zeolites and Related Microporous Materials : State of the Art 1994 PART C, July 17-22, 1994, Eds. J. Witkamp, H. G. Karge, H. Pfeifer, W. Holderich, p. 37-44.
- [178] HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, Frankfurt am Main. Mowiol Polyvinylalkohol. Frankfurt am Main, 1978.

- [179] COTTON, F. A., WILKINSON, G. Advanced inorganic chemistry. 4 ed. New York: JOHN WILEY, 1980, 1455p.
- [180] BUTTLER, J. N. Ionic equilibrium, a mathematical approach. Reading: ADDISON-WESLEY, 1964.
- [181] FIGUEIRA, M. M., VOLESKY, B, CIMINELLI, V.S.T. Assessment of interference in biosorption of a heavy metal. **Biotechnology and Bioengineering**, v.54, p.344-350, 1997.
- [182] Water structure and behavior: The Hofmeister Series. Disponível em: <<http://www.lsbu.ac.uk/water/hofmeist.html>>. Acesso em 09 março 2006.
- [183] HARRIS, P. O., RAMELOW, G. J., Binding of metal ions by particulate biomass derived from *Chlorella Vulgaris* and *Scenedesmus Quadricauda*. **Environment Science Technology**, v.24, n.2, p.220-228, 1990.
- [184] PÜMPEL, T., SCHINNER, F., Native fungal pellets as a biosorbent for heavy metals. **FEMS Microbiology Reviews**, v.11, p.159-164, 1993.
- [185] HARTMEIER, W. *Immobilized Biocatalysts. An Introduction*. New York: Springer Verlag, 1988, 186p.
- [186] BAE, E., CHAH, S., YI, J. Preparation and characterization of ceramic hollow microspheres, for heavy metal ion removal in wastewater. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.230, p.367-376, 2000.
- [187] ASHLEY, N. V., ROACH, D. J. Review of biotechnology applications to nuclear waste treatment. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.49, issue 4, p.381-394, 1990.
- [188] SIMNAD, M. T. A brief history of power reactor fuels. **Journal of Nuclear Materials**, v.100, p. 93-107, 1981.
- [189] BAUST, E.; WEISBRODT, I. A. Introducing the high-temperature reactor into the market - status and strategy. **Nuclear Engineering and Design**, v.121, n.11/12, p.787-788, 1975.
- [190] AERTS, L.; BAIRIOT, H.; POTDEVIN, H. Heat treatment of surface tension kernels for the manufacture of coated particles. In: **PANEL ON SOL-GEL PROCESSES FOR CERAMIC NUCLEAR FUELS**. Vienna, May 6-10, 1968. Proceedings... Vienna: IAEA, 1968. p.91-95.
- [191] BAIRIOT, H. Cost of coated-particle fuel. In: **PANEL ON SOL-GEL PROCESSES FOR CERAMIC NUCLEAR FUELS**. Vienna, May 6-10, 1968. Proceedings... Vienna: IAEA, 1968.p.115-118.
- [192] LIEM, P. H. Design procedure for small pebble-bed high temperature reactors. **Annals of Nuclear Energy**, v.23, n.3, p.207-215, 1996.
- [193] FORTESCUE, P. Advanced HTGR systems. **Annals of Nuclear Energy**, v.2, n.3, p.207-215, 1996.
- [194] PRICE, M. S. T. Sol-gel processes in the Dragon Project: a summary of work. In: **PANEL ON SOL-GEL PROCESSES FOR CERAMIC NUCLEAR FUELS**. Vienna, May 6-10, 1968. Proceedings... Vienna:

- IAEA, 1968.p.119-129.
- [195] BILDSTEIN, H. Sol-gel processes for the fabrication of ceramic fuel particle for high-temperature reactors. In: **PANEL ON SOL-GEL PROCESSES FOR CERAMIC NUCLEAR FUELS**. Vienna, May 6-10, 1968. Proceedings... Vienna: IAEA, 1968.p.81-84.
- [196] SHIRATORI, T.; FUKUDA, K. Fabrication of very high density fuel pellets of thorium dioxide. **Journal of Nuclear Materials**, v.202, p.98-103, 1993.
- [197] YAMAGISHI, S.; TAKAHASHI, Y. . High density (Th,U)O₂ pellet preparation by sol-gel microsphere pelletization and diluted-hydrogen sintering. **Journal of Nuclear Materials**, v.227, p.144-149, 1995.
- [198] ZIFFERERO, M. Status report from Italy Sol-gel research and development. In: **PANEL ON SOL-GEL PROCESSES FOR CERAMIC NUCLEAR FUELS**. Vienna, May 6-10, 1968. Proceedings... Vienna: IAEA, 1968.p.9-20.
- [199] WYMER, R. G. Laboratory and engineering studies of sol-gel processes at Oak Ridge National Laboratory. In: **PANEL ON SOL-GEL PROCESSES FOR CERAMIC NUCLEAR FUELS**. Vienna, May 6-10, 1968. Proceedings... Vienna: IAEA, 1968.p.131-172.
- [200] FINNEY, B. C.; HAAS, P. A. Sol-gel process: engineering scale demonstration of the preparation of high density UO₂ microsphere. Tennessee:Oak Ridge National Laboratory, 1972, 39p. (ORNL-4802).
- [201] NAEFE, P.; ZIMMER, E. Preparation of uranium kernels by na external gelation process. **Nuclear Technology**, v. 42, p. 163-171, 1979.
- [202] YAMAGISHI, S.; TAKAHASHI, Y. Sol-gel method using carbon tetrachloride as drop-formation medium for producing large ThO₂-base microspheres. **Journal of Nuclear Science and Technology**, v.22, n.12, p.995-1000, 1985.
- [203] HARDY, C. J.; LANE, E. S. Gel process development in the United Kingdom. In: **SYMPOSIUM ON SOL-GEL PROCESSES AND REACTOR FUEL CYCLE**. Gatlinburg, Tenn. May 4-7, 1970. Oak Ridge, USAEC, 1970. P.137-149.(CONF-700502).
- [204] VAN DER BRUGGHEN et al. Sol-Gel processes for the preparation of spherical thorium-containing fuel particles. In: **INTERNATIONAL THORIUM FUEL CYCLE SIMPOSIUM**, 2, Gatlinburg, Tenn. May 3-6, 1966. Proceedings... Oak Ridge, USAEC, 1968. P377-389.(CONF.-660524).
- [205] GALLONE, S.; SCHILEO, G.; ZIFFERERO, M. Laboratory studies and pilot plant development of sol-gel processes in Italy. In: **SYMPOSIUM ON SOL-GEL PROCESSES AND REACTOR FUEL CYCLE**. Gatlinburg, Tenn. May 4-7, 1970. Oak Ridge, USAEC, 1970. p.150-163.(CONF-700502).
- [206] AEGERTER, M. A. et al.(Eds.) Winter school on glasses and ceramics from gels.Aug. 14-19, 1989, São Carlos. Sol-Gel Science and

- Technology. **Proceedings...** Singapore: World Scientific, 1989.
- [207] HENCH, L. L. & WEST, J. K. The Sol-Gel Process. **Chemical Reviews**, v.90, n.1, p.33-72, 1990.
- [208] HENCH, L. L. & ULRICH, D. r. (Eds.) Ultrastructure processing of ceramics, glasses, and composites. New York: Wiley-Interscience.
- [209] **KALI-CHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT**, Hannover, Germany. Herman Fisher; Hubert Schindler; Winfried Kuhr; Guenter Weidenbach. *Process for the manufacture of spherical alumina containing particles*. U. S. Patent 4,013,587, Mar. 22, 1977.
- [210] BRASIL. Instituto Nacional de Propriedade Industrial. Jaques Roland; Regis Poisson. *Processo de fabricação de esferas de alumina*. BR n. PI 7804958, 10 abr. 1979.
- [211] **UOP INC.**, Des Plaines, Illinois. Edward Michalko. *Manufacture of high surface area spheroidal alumina particles having a high average bulk density*. U. S. patent 4,216,122, Aug. 5, 1980.
- [212] **UOP INC.**, Des Plaines, Illinois. Edward Michalko. *Method of preparing spheroidal alumina particles*. U.S patent 4,250,058, Feb. 10, 1981.
- [213] **CONTINENTAL OIL COMPANY**, Ponca City, Oklahoma. Larry L. Bending; Cathy S. Siemsen; Donald E. Stowell. *Method for the formation spheres*. U. S. Patent 4,116,882, Sep. 26, 1978.
- [214] **W. R. GRACEE & Co.** New York, N. Y. Moises G. Sanchez; Michael V. Ernest; Norman R. Laine. *Process for preparing spheroidal alumina particles*. U. S. patent 4,179,408, Dec. 18, 1979.
- [215] **CONOCO, INC.** Ponca City, Oklahoma. Donald E. Stowell; R. Tom Jackson; Larry L. Bending. *Production of high strength alumina spheres by hydrogelling corresponding slurries*. U. S. Patent. 4,198,318, Apr. 15, 1980.
- [216] BRASIL. Instituto Nacional de Propriedade Industrial. Gilbert Bouge; Roland Jacques; Regis Poisson; Laurent Seigneurin. *Esferas de alumina de dupla porosidade, processo para fabricação de esferas de alumina com dupla porosidade e aplicação das mesmas*. BR n. PI 8001096, 28 Out. 1980.
- [217] **W. R. GRACEE & Co.** New York, N. Y. Moises G. Sanchez; Michael V. Ernest; Norman R. Laine. *Spheroidal alumina particles and catalysts employing the particles as a suport*. U. S. patent 4,279,779, Jul. 21, 1981.
- [218] **RHONE-POULENC INDUSTRIES**, Paris, France. Gilbert Bouge; Roland Jacques; Regis Poisson; Laurent Seigneurin. *Spheroidal alumina particulates having bifold porosity and process for their preparation*. U. S. Patent 4,315,839, Feb. 16, 1982.
- [219] **W. R. GRACE & Co.** New York, N. Y. Moises G. Sanchez; Michael V. Ernest; Norman R. Laine. *Spheroidal alumina particles and catalysts employing the particles as a suport*. U. S. patent 4,390,456, Jun. 28,

- 1983.
- [220] **W. R. GRACE & Co.** New York, N. Y. Norman R. Laine, Jose E. Herrera. *Alumina spheroids with controlled small particle size and a process for producing them.* U. S. patent 4,392,987, Jul. 12, 1983.
- [221] **CONDEA CHEMIE GmbH**, Brunsbüttel, Germany. Arnold Meyer, Klaus Noweck. *Method for preparing spheroidal alumina.* U. S. Patent 4,542,113, Sep. 17, 1985.
- [222] BRASIL. Instituto Nacional de Propriedade Industrial. William Edward Bambricik, Marvin Sherwood Goldstein. *Pérolas de alumina de forma esférica, catalisador de hidrotratamento, processo de hidrotratamento de hidrocarbonetos líquidos, processo para fazer pérolas de alumina esférica, produto de pérola e catalisador de hidrotratamento.* BR n. PI 8108392, 23 dez. 1981.
- [223] **RHONE-PROGIL**, Courbevoie, France. Jean-Paul Fort, Max Michel. *Agglomerated alumina-based spherical grains.* U. S. Patent 3,960,772, June 1, 1976.
- [224] **UNION CARBIDE CORP.** - . - . *Improvements in or relating to agglomerates.* BRITISH Patent GB1047943, Sept. 11, 1966.
- [225] **BAYER AG**, Germany. - . *Active alumina-zeolite bodies.* FRENCH Patent FR2267981, Nov. 14, 1975.
- [226] **KOGYO GIJUTSUIN.** - . Yoshida Akira, Matsuda Ousku. *Production of granulated zeolite.* JAPANESE Patent JP52109498, Sept. 13, 1977.
- [227] **mitsubishi heavy ind ltd.** - . Tsuneyoshi Kikuji, Mori Kazutaka, Suwa Masato. *Improving method for granulating property of zeolite.* JAPANESE Patent JP57183318, Nov. 11, 1982.
- [228] **ASAHI CHEMICAL IND.** - . Fukuma Yasunoshin, Akiyama Hirofumi. *Method for granulating zeolite.* JAPANESE Patent JP59137314, Aug. 7, 1984.
- [229] **MURAKAMI MASUZOU.** - . Murakami Msuzou. *Adsorbent and its manufacture.* JAPANESE Patent JP60087852, May 17, 1985.
- [230] **NIPPON CHEMICAL IND.** - . Minami Makoto, Enomoto Keizo. *Zeolite molded body and its production.* JAPANESE Patent JP62283812, Dec. 9, 1987.
- [231] BRASIL. Instituto Nacional de Propriedade Industrial. Dr. Lothar Puppe, Gerhard Reiss. *Processo para a preparação de granulado de zeólita e aplicação.* BR n. PI 8802707-4, 03 jun. 1988.
- [232] **BAYER AG**, Germany. Puppe Lothar Dr., Reiss Gerhard Dipling. *Zeolite A – granulat for oxygen enrichment.* EUROPEAN Patent EP0293717, Dec. 7, 1988.
- [233] **DEGUSSA**, Germany. Shtrak Khans, Klyajnschmit Peter, Parr Erfrid. *Method of producing granulated zeolite, type NaA.* EUROPEAN Patent SU1367852, Jan. 15, 1988.

- [234] **TOSOH CORP.** - . Inaoka Wataru, Tsunoda Koichi, Tosawa Isao. *Production of zeolite formed product.* JAPANESE Patent JP2157118, Jun. 15, 1990.
- [235] **TOSOH CORP.** - . Yoshimura Takaharu, Ogawa Nobuhiro. *High strength and low wear zeolite granule, its production and adsorption separation method using same.* JAPANESE Patent JP10087322, Apr. 7, 1998.
- [236] **TOSOH CORP.** - . Kawamoto Taizo, Nishimura Toru, Yoshimura Takaharu. *A-type zeolite bead compact and its production.* JAPANESE Patent JP11246214, Sept.. 14, 1999.
- [237] **TOSOH CORP.** - . Kawamoto Taizo, Nishimura Toru, Yoshimura Takaharu. *A-zeolite bead compact and its production.* JAPANESE Patent JP11246282, Sept.. 14, 1999.
- [238] **TOSOH CORP.** - . Kawamoto Taizo, Nishimura Toru, Yoshimura Takaharu. *Low silica x-zeolite bead compact and its production.* JAPANESE Patent JP11246215, Sept.. 14, 1999.
- [239] **TOSOH CORP.** - . Kawamoto Taizo, Shirokura Yoshinori. *Zeolite formed bead, production process of the same and adsorption/removal process using the same.* JAPANESE Patent JP2001226167, Aug. 21, 2001.
- [240] **TOSOH CORP.** - . Kawamoto Taizo, Shirokura Yoshinori. *Zeolite bead molding, method of producing the same, and method of adsorbing and removing using the zeolite bead molding.* JAPANESE Patent JP2001261330, Sept.. 26, 2001.
- [241] - . Smirnov V. K., Barsukov O. V., Irisova K. N. *Method of preparation bead-shaped cracking catalyst.* RUSSIAN Patent RU2229932, Jun. 10, 2004.
- [242] - . Rakhimov KH KH, Dzhemilev U. M., Pavlov M. L., Patrikeev V.A., Kutepov B. I., Rakhimov M. N., Olontsev I. F., Divakova N. A., Apkarimova g. I., Makhamatkhanov R. A. *Method of preparing granulated synthetic zeolite-containing synthetic detergent component.* RUSSIAN Patent RU2230779, Jun. 20, 2004.
- [243] - . Georgy Anatoliev Golovko, Boris Alexandrovich Lipking, albina Timofeevna Slepneva, Alexandr Semenovich Leontiev, Vladimir Mikhailovich Mazin, elena Nikolaevna Berezovskaya, Valentin Alexandrovich Burylov, Alexandr Mikhailovich Zubkov, Olga Alexeevna Konakova, Alexandr Ivanovich Judaev, Valentin Nikolaevich Pavlychev, Jury Yakovlevich Ignatov, Evgeny Alexandrovich Kharitonov. *Process for the preparation of synthetic zeolites.* U. S Patent 3,979,335, Sept. 7, 1976.
- [244] **BAYER AG.** - . - . *Binder-free granules.* EUROPEAN Patent GB1431686, Apr. 14, 1976.
- [245] BRASIL. Instituto Nacional de Propriedade Industrial. Francis L. Himpls. *Processo para produção de material zeolítico, processo para produção de catalisador de craqueamento zeolítico e processo para produção de*

- catalisador de craqueamento zeolítico fluidificável*. BR n. PI 8405902, 20 nov. 1984.
- [246] BRASIL. Instituto Nacional de Propriedade Industrial. Stanley M. Brown, Vincent A. Durante, William J. Reagan, Barry K. Speronello. *Catalisador de craqueamento catalítico de fluidos, processo para a produção do mesmo e processo para craquear uma carga de petróleo*. BR n. PI 8400877, 24 fev. 1984.
- [247] **GRACE W. R. & Co.** - . Pryor James N., Chi Chang W. *Preparation of binderless 3A adsorbents*. CANADIAN Patent CA1181387, Jan. 22, 1985.
- [248] BRASIL. Instituto Nacional de Propriedade Industrial. Francis Louis Hmpsl, Lance D. Silverman, Barry K. Speronello. *Processo para preparar microesferas catalisadoras que contêm γ -faujasita e processo para preparar catalisador de craqueamento fluido*. BR n. PI 8600907, 3 mar. 1986.
- [249] **KANEBO LTD.** - . Takahashi Tsutomu, Marumo Chiaki. *Production of zeolite molding*. JAPANESE Patent JP2153818, Jun. 13, 1990.
- [250] **TOSHO CORP.** - . Tajima Mahiro, Miyazaki Hiroshi. *Production of small sphere of faujasite type zeolite*. JAPANESE Patent JP2149417, Jun. 8, 1990.
- [251] **CECA S. A.** , Paris, France. Dominique Pee. *Zeolite granules cwith zeolitic binder*. U. S. Patent 5,132,260, Jul. 21, 1992.
- [252] **TOSOH CORP.** - . Kawamoto Taizo, Nishimura Toru, Inaoka Wataru, Tosawa Isao. *Zeolite bead formed body having low wearing property and its production*. JAPANESE Patent JP10101326, Apr. 21, 1998.
- [253] **MALOE G PREDPRIJATIE NEFTEKHNO**, - . Mirskij Já V., Golitsyna V. V., Matvejchuk A T., Nesterov Ju V., Adzhiev A. Ju, Cherkasov V. K., Jas Jan Ju P. *Granulated binderless zeolite A and X – type adsorbents and method of preparation thereof*. RUSSIAN Patent RU2124396, Jan. 10, 1999.
- [254] **AISIN TAKAOKA LTD.** - . Hattori Toshihiro. *Inorganic porous body and its production*. JAPANESE Patent JP2000290011, Oct. 17, 2000.
- [255] **NIPPON SHOKUBAI Co. LTD.** - . Tomoharu Oku, Hideaki Tsuneki. *Molding of binderless zeolite, method for production thereof, and uses thereof*. U. S. Patent 20020041845, Apr. 11, 2002.
- [256] **TOSOH CORP.** - . Shirokura Yoshinori, Kawamoto Taizo. *Binder-less zeolite bead moldings, method for manufacturing the same, and adsorption removal method by using the same*. JAPANESE Patent JP2003002636, March 8, 2003.
- [257] **TOSOH CORP.** - . Shirokura Yoshinori, Kawamoto Taizo. *Binderless 3A type zeolite bead adsorbent and method of manufacturing for the same as well as adsorption and removal method using the same*. JAPANESE Patent JP2002119849, Apr. 3, 2002.

- [258] **MPANIJA JUST; K HOLDINGOVAJA KO AOZT**, - . Glukhov V A, Gajnullin D T. *Method of preparing synthetic A-type zeolite*. RUSSIAN Patent RU2203221, Apr. 27, 2003.
- [259] **CHEVRON RESEARCH COMPANY**, San Francisco, Calif. Andrew Rainis. *Process for the manufacture of spherical bodies by selective agglomeration*. U. S. Patent 4,599,321, Jul. 8, 1986.
- [260] **CHEVRON RESEARCH COMPANY**, San Francisco, Calif. Andrew Rainis. *Process for the manufacture of spherical bodies by selective agglomeration*. U. S. Patent 4,737,478, Apr. 12, 1988.
- [261] **ENICHEM SPA (IT)**, - . Balducci Luigi, Ungarelli Raffaele, Tonini Cristina. *Silica-zeolite composite materials having particles of bead-like shape and method of obtaining them*. EUROPEAN Patent PL318605, Sept. 1, 1997.
- [262] BRASIL. Instituto Nacional de Propriedade Industrial. Charles Joseph Plank, Edward Joseph Rosinski. *Composição catalisadora de aluminossilicato cristalino e processo para sua preparação*. BR n. PI 85554, 16 mai. 1963.
- [263] - . , - . Smirnov V K, Barsukov O V, Irisova K N, Rakhimov KH KH, Luk Janchikov, Patrikeev V A, Pavlov M L. *Method bead-shaped oil feedstock cracking catalyst*. RUSSIAN Patent RU2229933, Jun. 10, 2004.
- [264] **MOBIL OIL CORPORATION**, New York, N. Y. Gary J. Green, Albert B. Schwartz. *Method of making uniform spheroidal catalyst beads*. U. S. Patent 4,628,040, Dec. 9, 1986.
- [265] SANTOS, A. et al. *Estudo técnico e econômico, em escala piloto, para obtenção de esferas cerâmicas para fins industriais - 2ª etapa - Relatório Final*. Belo Horizonte: CNEN/CDTN (CDTN-NI-CT1-02/02), 2002. p. 31. Relatório Técnico
- [266] SANTOS, A., MACHADO, S.L. *Síntese Hidrotermal da Zeólita 4A Utilizando Caulim de CRVD*. Belo Horizonte: CNEN/CDTN (NI-CT1-002/96), 1996. p.36. Relatório Técnico.
- [267] SANTOS, ARMINDO. *Síntese e caracterização do sólido granular magnético Fe – Al₂O₃*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2000.142p. Tese (Doutorado).
- [268] SOCRATES, G. **Infrared and raman characteristic group frequencies - tables and charts**. 3.ed . Chichester: John Wiley, 1997, 249p.
- [269] DANA, J. D., HURLBUT, JR., C. S. *Manual de mineralogia*. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1969. 643 p.
- [270] INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA - ICDD. *Powder Diffraction File, alphabetical Indexes, Inorganic Phases, Sets 1-51*. Newtown Square: 2001.
- [271] HERA Risk Assessment on Zeolite A. http://www.zeodet.org/index_publications.html. Acessado em 21 de Setembro de 2006.

- [272] ONODA, G. Y., TONER, J. *Fractal dimensions of model packings having multiple generations of agglomerates*. **Journal of the American Ceramic Society**, v.69, n.11, p.C-278 – C-279, 1986.
- [273] CAMPOS, W. R. C. *Utilização do conceito de fractais na descrição de microestruturas*. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2002.281p. Tese (Doutorado).
- [274] KIRK, R. E. & OTHMER, D. F. *Shale oil to steroids*. In: -&-. **Encyclopedia of Chemical Technology**. 2nd ed. New York: Interscience, 1963, v.18, p. 432-515.
- [275] LAITINEN, H. A. Chemical analysis : an advanced text and reference. New York : McGraw-Hill, 1975. 610 p.
- [276] LAGERGREN, S. *Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe*. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar**, v.24, n.4, p.1-39, 1998.