

200381904

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
LABORATÓRIO DE ENGENHARIA BIOQUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

Remoção de Chumbo (Pb^{2+}) utilizando Zeólita
Natural Clinoptilolita

Autor: Gicela Ana Zambon

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Telma Teixeira Franco

Co-Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Meuris Gurgel Carlos da Silva.

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

Campinas - São Paulo

Março - 2003

UNIDADE	30
Nº CHAMADA	T/UNICAMP
	3/14r
V	EX
TOMBO BCI	56033
PROC.	16-124/03
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	09/10/03
Nº CPD	

CM00190896-9

Bic 100 305250

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

Z14r

Zambon, Gicela Ana

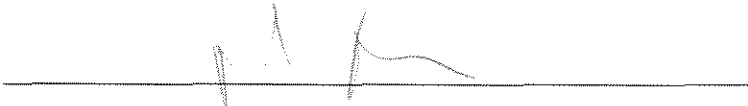
Remoção de chumbo (Pb^{2+}) utilizando zeólita natural clinoptilolita / Gicela Ana Zambon.--Campinas, SP: [s.n.], 2003.

Orientadoras: Telma Teixeira Franco e Meuris Gurgel Carlos da Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Adsorção. 2. Chumbo. 3. Engenharia ambiental. 4. Metais pesados. 5. Zeolitos. I. Franco, Telma Teixeira. II. Silva, Meuris Gurgel Carlos da. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

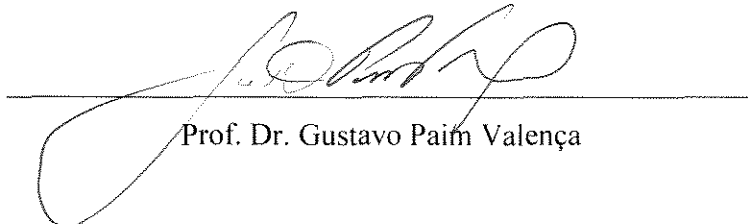
Dissertação de Mestrado defendida por Gicela Ana Zambon e aprovada em 31 de março de 2003 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof.ª Dr.ª Telma Teixeira Franco

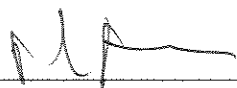


Prof.ª Dr.ª Mônica Lopes de Aguiar



Prof. Dr. Gustavo Paim Valença

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida em 31/03/2003 e aprovada pela Comissão Julgadora.



Prof.ª. Dr.ª. Telma Teixeira Franco – Orientadora

AGRADECIMENTOS

A Deus, em primeiro lugar, de quem recebi o dom da vida, sem o qual nada disto seria possível.

À minha família que mesmo estando cada membro espalhado por este imenso país, é minha referência, minha querida mãe Geni, cuja força é admirável, ao meu pai Celito e às minhas irmãs e amigas Deise e Cinthia.

Ao meu noivo Fernando, meu porto seguro e incentivador, por todo o amor, carinho, paciência e apoio na realização desta dissertação.

Aos meus queridos padrinhos, Eno e Irena, quem muito contribuíram para eu ter chegado até aqui.

Às minhas duas orientadoras, Telma e Meuris, pela condução e suporte ao trabalho.

Aos colegas e amigos do LEB pelos momentos de descontração e discussões a cerca do trabalho, Eden, Enio, Lúcio, Zoran, Juliana, Junko, Joseane, Luciana, Mariana. Aos amigos do LEA, Ana Tereza, Eduardo, Jean, Marcel, Mirla, Samira, Wanda e principalmente ao aluno de iniciação científica, Carlo, grande companheiro de experimentos, a quem devo muito da realização deste trabalho. Em geral, a todos os amigos feitos na FEQ e colegas de república, meu muito obrigado por tornarem estes dias em Campinas mais agradáveis.

Aos amigos de São José dos Campos, Alisson, Laura e o resto da turma de gaúchos por terem me recebido como praticamente a quarta moradora.

Aos técnicos da FEQ, Sr. Levi, Valmir, Alexandre, pelo suporte dado a infraestrutura de trabalho.

À *Steelhead Specialty Minerals* (EUA) pelo fornecimento do sólido adsorvente.

À CAPES pelo suporte financeiro e indiretamente, CNPq e FAPESP.

“...Devem ensinar às crianças, que o solo a seus pés é a cinza de nossos avós, para que respeitem a terra, digam aos seus filhos que a terra é enriquecida com as vidas de nosso povo. Ensinem às suas crianças o que ensinamos às nossas crianças: que a terra é nossa mãe. Tudo o que ocorrer com a terra, ocorrerá aos filhos da terra. Se os homens desprezam o solo, estão desprezando a si mesmos... O ar é precioso para o homem vermelho, pois todas as coisas compartilham o mesmo sopro – o animal, a árvore, o homem... O homem branco parece não sentir o ar que respira... Os rios são nossos irmãos, eles saciam nossa sede. Os rios transportam nossas canoas e alimentam nossas crianças. Se lhes vendermos nossa terra, vocês devem lembrar e ensinar às crianças que os rios são nossos irmãos... Não há um lugar calmo nas cidades do homem branco. Nenhum lugar para escutar o desabrochar de folhas na primavera ou o bater das asas de um inseto. Mas talvez seja porque eu sou um selvagem e não compreenda. O ruído parece apenas insultar os ouvidos.

...Cada folha reluzente, todas as praias arenosas, cada véu de neblina nas florestas escuras, cada clareira e todos os insetos a zumbir são sagrados nas tradições e na consciência do meu povo... Para o homem branco um torrão de terra é igual a outro. Porque ele é um estranho que vem de noite e rouba da terra tudo quanto necessita. A terra não é sua irmã, mas sim sua inimiga, e depois de exauri-la ele vai embora... Sua ganância empobrecerá a terra e vai deixar atrás de si os desertos... Vi milhares de bisões apodrecendo nas pradarias abandonados pelo homem branco que os abatia a tiros disparados do trem. Sou um selvagem e não compreendo como um fumegante cavalo de ferro possa ser mais valioso do que um bisão que nós, os índios, matamos apenas para sustentar a nossa própria vida. O que é o homem sem os animais? Se todos os animais acabassem, os homens morreriam de solidão espiritual, porque tudo quanto acontece aos animais pode também afetar os homens. Tudo está relacionado entre si. Tudo quanto fere a terra fere também os filhos da terra... De uma coisa sabemos, que o homem branco talvez um dia venha a descobrir: o nosso Universo é o mesmo Universo. Ele é o Universo da humanidade inteira. E quer bem igualmente ao homem vermelho como ao branco. E causar dano à Terra é demonstrar desprezo pelo seu próprio Universo. O homem branco também vai desaparecer, talvez mais depressa do que as outras raças. Ele continua poluindo a sua própria cama, e há de morrer numa noite, sufocado em seus próprios dejetos...”

Chefe Seattle - 1855 - Trecho do manifesto do Chefe Seattle, respondendo em 1855 à proposta do então Presidente dos Estados Unidos de compra das terras dos índios. Este manifesto é considerado como um dos mais profundos pronunciamentos de respeito e defesa do Meio Ambiente.

RESUMO

Uma das grandes preocupações mundiais atuais é a qualidade das águas, pois o atual nível de avanço populacional e industrial tem causado grande poluição em rios e demais corpos d'água. Neste sentido, várias tecnologias têm sido propostas para descontaminação da água. O processo estudado pelo presente trabalho baseia-se na adsorção de chumbo, um metal pesado altamente tóxico, presente em efluentes industriais, urbanos e de mineração, por meio da troca iônica em materiais adsorventes naturalmente ocorrentes como as zeólitas. A investigação consistiu na avaliação da capacidade de adsorção, Q (mg Pb^{2+} /g zeólita), da zeólita natural clinoptilolita em sistema de banho finito, utilizando a técnica de planejamento fatorial 2^3 completo com ponto central. As três variáveis foram: concentração inicial de chumbo de 200 a 600 mg/L, massa de adsorvente de 1,0 a 2,0 g e pH da solução de 3,0 a 5,0. Concentração e massa foram expressas na forma de um único fator chamado R que representou a quantidade potencial de chumbo disponível por massa de zeólita, resultando entre 20 e 120 mg Pb^{2+} /g zeólita. Foram obtidas a cinética e a isoterma de adsorção para estas condições. A metodologia indicou a que a capacidade de adsorção depende da concentração e da massa e independe do pH e que maiores capacidades de remoção são obtidas elevando-se a concentração de chumbo e diminuindo-se a massa de zeólita, ou seja, com maiores valores de R . Foi estudada também a capacidade de adsorção de chumbo pela zeólita clinoptilolita em coluna de leito fixo. Neste sistema foi investigado o efeito da vazão da solução de chumbo (10 a 50 mL/min) em alta concentração (1000 mg/L) e da granulometria do adsorvente (diâmetro médio entre 0,55 e 0,78 mm) sobre a capacidade de adsorção. Com o leito fixo, obteve-se as curvas de ruptura do sistema em diferentes vazões e diâmetro de partícula. A técnica de planejamento fatorial utilizada demonstrou que o diâmetro da zeólita não influencia na capacidade de remoção da mesma, e que vazões baixas propiciam maiores remoções. A operação de dessorção da zeólita também foi possível no leito fixo, mostrando o potencial de reutilização da mesma. Uma modelagem matemática foi feita a fim de obter uma equação empírica que reproduzisse a curva de ruptura para diversas vazões dentro da faixa de dados experimentais disponível, obtendo-se uma equação com alta capacidade de previsão de resultados.

Palavras chaves: adsorção, chumbo, zeólita, banho finito, leito fixo.

ABSTRACT

The quality of water is a matter of increasing concern as the current population and industrial growth results in pollution of rivers and other water reservoirs. Thus, several technologies have been proposed to perform water decontamination. The process studied in this work is based on the adsorption of lead, which is a highly toxic heavy metal present in industrial, domestic and mining wastewater, by mean of ion exchange in adsorptive materials, such as natural zeolites. The work consists of the evaluation of the clinoptilolite zeolite adsorption capacity, Q (mg Pb^{2+} /g zeolite), in batch equilibrium, utilizing a full experimental design 2^3 with central point. The three variables studied were: initial lead concentration (200, 400, 600 mg/L), adsorbent mass (1.0, 1.5, 2.0 g) and pH solution (3.0, 4.0, 5.0). Concentration and mass are expressed by a unique factor called R , representing the lead potential quantity available per mass of adsorber, with values between 20 and 120 mg Pb^{2+} /g zeolite. For these conditions, adsorption kinetics and isothermal were obtained. The results suggested that the adsorption capacity depends on concentration and mass and not of the pH, in order that, the higher the removal capacity, the greater the lead initial concentration and the minor zeolite mass, e.g., the greater R -values. The adsorption isotherm was compared with the Langmuir and Freundlich adsorption models, being better adjusted by the former. The capacity of the clinoptilolite zeolite to remove lead in a fixed bed was also studied. The effects of the high concentration lead solution (1000 mg/L) flow rate (10, 30, 50 mL/min), and the zeolite grain size (mean diameters: 0.55, 0.65, 0.78 mm) in the adsorption capacity was examined. The breakthrough curves for different flow rates and particle diameters were obtained. The experimental design technique showed that zeolite removal capacity does not depend on the particle diameter and that low flow rates increase its capacity. The zeolite desorption in fixed bed was also possible, showing the possibility of reusing this zeolite. Mathematical modeling provided an empiric function that was able to describe the breakthrough curve for the several flow rates in the range defined by the available experimental data, and this equation showed a high capacity to forecast results.

Key words: adsorption, lead, zeolite, batch equilibrium, fixed bed.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	vii
RESUMO	xi
ABSTRACT	xiii
SUMÁRIO	xv
LISTA DE FIGURAS	xvii
LISTA DE TABELAS	xix
NOMENCLATURA.....	xxi
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Motivação à pesquisa	1
1.2 Objetivos	3
CAPÍTULO 2 - REVISÃO DA LITERATURA.....	4
2.1 Problemas ambientais: Metais pesados	4
2.2 Chumbo	5
2.2.1 Ocorrência natural e usos.....	6
2.2.2 Toxicologia	7
2.3 Adsorvente: Zeólitas	8
2.3.1 Histórico das zeólitas	9
2.3.2 Estrutura zeolítica	10
2.3.3 Zeólita clinoptilolita.....	11
2.3.4 Principais usos das zeólitas naturais	12
2.3.5 Zeólitas naturais como trocadoras de cátions	15
2.4 Processos de remoção de metais pesados.....	21
2.4.1 Troca iônica	22
2.4.2 Equilíbrio de troca iônica nas zeólitas	26
2.5 Método de análise da concentração do metal na solução.....	30
CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	32
3.1 Materiais e equipamentos.....	32
3.2 Caracterização do adsorvente.....	32
3.3 Preparação das soluções	34

3.4 Determinação da concentração de chumbo por Espectrofotometria de Absorção Atômica (AAS)	35
3.4.1 Determinação do limite de detecção do Espectrofotômetro de Absorção Atômica (AAS)	35
3.5 Desenvolvimento experimental.....	36
3.5.1 Banho finito	36
3.5.1.1 Avaliação da adsorção de chumbo em banho finito - Cinética de adsorção ..	36
3.5.1.2 Isoterma de adsorção	38
3.5.2 Leito fixo.....	38
3.5.2.1 Estudo da variação da pressão na coluna.....	39
3.5.2.2 Avaliação da adsorção de chumbo em leito fixo.....	41
3.5.2.3 Avaliação da adsorção de chumbo em alta vazão	42
3.5.2.4 Avaliação da dessorção de chumbo.....	42
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	43
4.1 Banho finito.....	43
4.1.1 Estudo da capacidade de adsorção de chumbo em banho finito	43
4.1.2 Comportamento do pH na adsorção de chumbo em banho finito.....	46
4.1.3 Estudo estatístico do planejamento experimental em banho finito.....	49
4.1.4 Isoterma de adsorção.....	53
4.2 Leito fixo	57
4.2.1 Avaliação da adsorção de chumbo em leito fixo	57
4.2.2 Efeito do pH sobre a remoção de chumbo em leito fixo.....	61
4.2.3 Estudo estatístico do planejamento experimental do leito fixo	62
4.2.4 Avaliação da adsorção de chumbo em alta vazão.....	65
4.2.5 Avaliação da dessorção de chumbo	66
4.3 Modelagem.....	68
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	76
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79
ANEXO A	85
ANEXO B	88

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Unidades Construtoras Secundárias (SBU) das zeólitas.....	11
Figura 2.2. Vista da estrutura da clinoptilolita ao longo do eixo (0,1,0).	11
Figura 2.3. Modelo típico de uma curva de ruptura teórica	24
Figura 2.4. Curvas de ruptura para (a) zona de transferência de massa estreita e (b) zona de transferência de massa ampla	25
Figura 2.5. Isoterma não seletiva (a), seletiva (b), seletividade reversa (c)	27
Figura 2.6. Isoterma não seletiva (d), seletiva (e) com limite para acomodar o íon M na estrutura, (f) separação de fases (histerese)	27
Figura 2.7. Curva padrão entre absorbância e concentração (mg/L) para um metal	31
Figura 3.1. Esquema da coluna de leito fixo montado	38
Figura 3.2. Fotografia do sistema utilizado para ensaios em leito fixo	39
Figura 3.3. Placa distribuidora da coluna	39
Figura 3.4. Variação da pressão na coluna de leito fixo de zeólita clinoptilolita de diâmetro médio 0,65 mm	40
Figura 4.1. Estudo da cinética de adsorção de chumbo pela zeólita clinoptilolita a diversas concentrações iniciais	45
Figura 4.2. Capacidade de adsorção de chumbo pela zeólita clinoptilolita a diversas concentrações iniciais	46
Figura 4.3. Comportamento do pH em cada cinética do banho finito para a zeólita clinoptilolita com solução de chumbo	47
Figura 4.4. Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados das variáveis para o processo de adsorção de chumbo pela zeólita clinoptilolita em banho finito	50
Figura 4.5. Relação entre as respostas previstas pelo modelo e as respostas observadas para o processo de adsorção em banho finito	51
Figura 4.6. Superfícies de resposta (a) e curvas de nível (b) para o processo de adsorção de chumbo pela zeólita clinoptilolita em banho finito	52
Figura 4.7. Isoterma de adsorção de chumbo pela zeólita clinoptilolita, massa de 1,0 g de zeólita e pH da solução 5,0	54

Figura 4.8. Linearização da isoterma de adsorção de chumbo pela zeólita clinoptilolita segundo o modelo de Langmuir	55
Figura 4.9. Linearização da isoterma de adsorção de chumbo pela zeólita clinoptilolita segundo o modelo de Freundlich.....	55
Figura 4.10. Dados experimentais da isoterma modelados por Langmuir e Freundlich	57
Figura 4.11. Curvas de ruptura para a remoção de chumbo em coluna de leito fixo utilizando a zeólita clinoptilolita	59
Figura 4.12. Variação do pH com o tempo e com a razão concentração pontual por concentração inicial	61
Figura 4.13. Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados das variáveis para o processo de adsorção de chumbo pela zeólita clinoptilolita em leito fixo	63
Figura 4.14. Relação entre as respostas previstas pelo modelo e as respostas observadas para o processo de adsorção em leito fixo	64
Figura 4.15. Superfície de resposta (a) e curvas de nível (b) para o processo de adsorção de chumbo pela zeólita clinoptilolita em leito fixo	65
Figura 4.16. Curva de ruptura para a adsorção de chumbo em coluna de leito fixo utilizando a zeólita clinoptilolita para vazão alta (120 mL/min).....	66
Figura 4.17. Curva para a dessorção de chumbo em coluna de leito fixo contendo a zeólita clinoptilolita para vazão de 10 mL/min e NaCl 1M como eluente.....	67
Figura 4.18. Comparação entre o pH da solução efluente e a concentração de chumbo dessorvida em coluna de leito fixo utilizando a zeólita clinoptilolita para vazão de 10 mL/min e NaCl 1M como eluente	68
Figura 4.19. Curvas médias para cada vazão considerada: V10, V30 e V50	69
Figura 4.20. Representação gráfica da função Logistic	70
Figura 4.21. Curvas de ajuste do modelo Logistic às curvas médias de V10, V30 e V50 ...	71
Figura 4.22. Ajuste dos coeficientes x_0 e p versus a vazão com funções exponencial e linear, respectivamente	72
Figura 4.23. Representação gráfica do modelo proposto simulando as curvas experimentalmente obtidas, desprezando-se o efeito da granulometria da zeólita.....	73
Figura A.1. Cinéticas do banho finito para a remoção de chumbo pela zeólita	86
Figura A.2. Curvas de ruptura em leito fixo para a remoção de chumbo pela zeólita.	87

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1. Composição química e capacidade de troca de cátions (CEC) de algumas zeólitas naturais.	16
TABELA 2.2. Comparação entre Capacidade Total de Troca de Cátions (TEC) e Máxima (MEL) da zeólita Clinoptilolita para o íon chumbo	17
TABELA 2.3. Comparação entre cinéticas com diferentes tipos de zeólita clinoptilolita utilizadas para íon chumbo	18
TABELA 2.4. Dados retirados de isotermas de diferentes tipos de zeólita clinoptilolita para íon chumbo, descritos na literatura.....	19
TABELA 2.5. Comparação entre leitos fixos com diferentes tipos de zeólita clinoptilolita utilizadas para íon chumbo	20
TABELA 3.1. Caracterização física da zeólita clinoptilolita TSM 140.....	33
TABELA 3.2. Composição química	33
TABELA 3.3. Variedade de cátions trocáveis da zeólita clinoptilolita TSM 140	33
TABELA 3.4. Fatores de diluição usados nas respectivas concentrações	34
TABELA 3.5. Planejamento experimental 2^3 para a adsorção de chumbo pela zeólita clinoptilolita em banho finito	37
TABELA 3.6. Planejamento experimental 2^2 para a adsorção de chumbo pela zeólita clinoptilolita em coluna de leito fixo.....	41
TABELA 4.1. Efeito do pH, concentração de chumbo e massa de zeólita sobre a capacidade de adsorção (Q) de chumbo em banho finito.....	43
TABELA 4.2. Diferenciação do íon de chumbo em água.....	49
TABELA 4.3. Estimativa dos efeitos para o processo de adsorção de chumbo com zeólita clinoptilolita em banho finito com ponto central	49
TABELA 4.4. Análise da variância (ANOVA) dos ensaios com ponto central	51
TABELA 4.5. Concentrações de equilíbrio e capacidade de adsorção de chumbo obtidas com a isoterma de adsorção de chumbo pela zeólita clinoptilolita	53
TABELA 4.6. Coeficientes obtidos nas linearizações da isoterma de adsorção de Pb^{2+} e comparação com dados da literatura	56

TABELA 4.7. Capacidades de adsorção de chumbo pela zeólita clinoptilolita em coluna de leito fixo a diversas vazões de solução e diâmetros de zeólita.....	58
TABELA 4.8. Tempo, volume de solução e volume de leito no ponto de ruptura, tomado em $C_i/C_0 = 5\%$, para a remoção de chumbo pela zeólita clinoptilolita em leito fixo.....	60
TABELA 4.9. Capacidade de trabalho (WEC) e eficiência do leito (E).....	60
TABELA 4.10. Estimativa dos efeitos para o processo de adsorção de chumbo com zeólita clinoptilolita em leito fixo com ponto central	62
TABELA 4.11. Análise da variância (ANOVA) dos ensaios com ponto central	64
TABELA 4.12. Coeficientes de ajuste da função Logistic para as vazões 10, 30 e 50 mL/min	71
TABELA 4.13. Coeficientes de correlação (r) calculados entre os valores de C_i/C_0 experimentais e os modelados	75
TABELA B.1. Cinéticas do banho finito para a remoção de chumbo pela zeólita clinoptilolita.....	88
TABELA B.2. Curvas de ruptura em leito fixo para a remoção de chumbo pela zeólita. ...	91

NOMENCLATURA

A = absorbância;

A_s = área transversal do leito (cm^2);

C ou C_i = concentração final ou no tempo 'i' (mg/L);

C_{des} = concentração de chumbo desorvido em solução em cada instante 't' (mg/L);

C_{eq} = concentração de metal no equilíbrio (mg/L);

C_M = concentração do cátion M em equilíbrio na solução (mg/L);

C_0 = concentração inicial (mg/L);

E = eficiência (%);

E_M, E_N = fração equivalente do cátion M ou N, presente em equilíbrio na fase líquida;

$\bar{E}_M, \bar{E}_N$ = fração equivalente do cátion M ou N, presente em equilíbrio na fase sólida;

K_d = constante de Langmuir e/ou de Freundlich;

L_b = comprimento do leito (cm);

m_s = massa de adsorvente (seco) (g);

n = constante da equação de Freundlich;

Q = capacidade de adsorção (mg/g);

Q_{des} = capacidade de desorção (mg/g);

Q_{eq} = capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g);

Q_M = quantidade do cátion M na fase sólida por unidade de peso da zeólita no equilíbrio (mg/g);

Q_{max} = máxima capacidade de adsorção (mg/g);

R = quantidade potencial de chumbo disponível por massa de zeólita (mg/g);

$R_{nominal}$ = quantidade nominal de chumbo disponível por massa de zeólita (mg/g);

R_{real} = quantidade real de chumbo disponível por massa de zeólita (mg/g);

S = seletividade;

T = temperatura (K);

t_b = tempo de ruptura (*breakpoint*);

t^* = tempo estequiométrico;

V = volume de solução (mL);

V_b = volume do leito (mL);

V_B = volume de ruptura (mL);

V_t = volume de saturação da coluna (mL);

W = vazão da solução (mL/min);

ρ_b = densidade de empacotamento do leito;

p.a. = pureza analítica;

AAS = espectrofotometria de absorção atômica;

BV = volume de leito (*bed volume*);

CEC = capacidade de troca de cátions (meq/g);

CONAMA = Conselho Nacional de Meio Ambiente;

EBZ = zona de equilíbrio do leito;

EPA = *Environmental Protection Agency*;

L.D. = limite de detecção (mg/L);

MEL = nível máximo de troca de cátions (meq/g);

MTZ = zona de transferência de massa do leito;

SBU = unidade construtora secundária;

TEC = capacidade total de troca de cátions (meq/g);

UBZ = zona do leito não utilizada;

WEC = capacidade de troca de trabalho.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 Motivação à Pesquisa

Cada aspecto da atividade humana está estreitamente conectado com o ambiente. O rápido desenvolvimento da tecnologia, especialmente no final do século XX, aumentou enormemente a capacidade produtora do homem e isto melhorou seu padrão de vida. Por outro lado, este desenvolvimento também gerou um efeito secundário, a poluição ambiental, que por sua vez, conduziu à deterioração da qualidade de vida do homem. Agora, a tecnologia deve ser útil para recuperar o ambiente.

A água é um dos mais importantes componentes do ambiente. Porém, a água potável está se tornando escassa e sua demanda aumentando. Além da pressão social, leis governamentais estão se tornando cada vez mais restritivas quanto a despejos de poluentes em corpos d'água. Uma contaminação relevante é a de metais pesados originados de mineração e beneficiamento, de processos industriais como fabricação de peças metálicas, acabamento superficial e fabricação de tintas, de baterias e sua reciclagem, curtumes e combustíveis.

Dentre os metais pesados mais preocupantes, por sua alta toxicidade e larga utilização, cita-se o chumbo. A contaminação humana por chumbo é relatada desde a antiguidade e vários registros históricos evidenciam que a gota, uma consequência do acúmulo de ácido úrico no organismo, foi pandêmica durante o Império Romano e que a forma saturnínica da doença foi sem dúvida prevalente. Sabe-se hoje que o saturnismo, que é a intoxicação por chumbo, também leva à retenção de ácido úrico nos rins e há pesquisadores que consideram alguns tipos de gota como uma consequência da intoxicação por chumbo. Estudiosos chegam a sugerir que uma das prováveis causas da queda do Império Romano foi o envenenamento crônico por chumbo, através da ingestão de alimentos, especialmente de vinhos contaminados, ocorrido principalmente na aristocracia romana, amante dos excessos da mesa e do copo (Johnson, 1998). Existem evidências históricas de que a maioria dos imperadores romanos que reinaram entre os anos 30 A.C. e

220 D.C. apresentava sintomas de intoxicação crônica por chumbo. Entre as várias conseqüências do saturnismo, algumas das quais também ocorrem na gota, pode-se citar: dor de cabeça, febre, cólica e constipação intestinais, dores articulares, falta de coordenação motora e dificuldade na marcha, anemia, icterícia, perda da fala, cegueira, insanidade mental, paralisias e, em casos extremos, a morte. A principal forma de contaminação romana era conseqüência da prática largamente utilizada de ferver lentamente o vinho em recipientes feitos ou revestidos com chumbo ou liga metálica contendo este metal. Essa prática visava tornar o vinho adocicado (na época não se conhecia o açúcar) e quebrar sua acidez. Deste modo, após a fervura, obtinha-se um xarope espesso, doce, de forte aroma e cor acentuada denominado *sapa* ou *defrutum* ou, ainda, *caroenum*. Outro efeito do processo era aumentar o tempo de conservação do vinho, pois com a fervura ocorria a formação do acetato de chumbo (o "açúcar do chumbo") que ajudava na preservação, graças à sua ação inibitória do crescimento de microorganismos.

Hoje em dia a contaminação por chumbo ainda é relatada. Recentemente, em 2001, no Brasil, noticiou-se largamente a contaminação por chumbo das águas do Rio Ribeira de Iguape, nos estados de São Paulo e Paraná, e de moradores da região, devido a atividades desde 1920 de uma mineradora de chumbo que fechou em 1996, mas manteve rejeitos nas margens do rio. Neste cenário, foi cogitada a liberação do projeto de construção da Usina Hidrelétrica de Tijuco Alto, em que a situação poderia se agravar, pois a inundação da região causaria a suspensão do chumbo depositado no leito do rio e o arraste dos rejeitos, que estão nas margens, para o leito, elevando substancialmente o grau de contaminação na região. Amostras de sangue de crianças, de 7 a 14 anos, que habitam em localidades próximas, revelaram índices de chumbo acima do aceitável, de 10 µg de chumbo por decilitro de sangue. Além deste caso, a cidade de Santo Amaro da Purificação, na Bahia, está sofrendo de contaminação por escória de chumbo e cádmio em nível epidêmico. A contaminação também ocorreu em decorrência da instalação de uma fábrica de beneficiamento de chumbo na cidade, nos anos 60, por uma multinacional francesa. Mais tarde a fábrica foi adquirida pelo Grupo Trevo, que a fechou em 1993.

Como uma tecnologia emergente de controle da poluição por metais pesados como o chumbo, adsorção pode desempenhar uma importante função ambiental. Neste caso, especificamente, muitos adsorventes podem ser usados como alternativas baratas. Zeólitas

naturais e sintéticas têm sido testadas quanto a este potencial com diversos metais e diferentes processos.

1.2 Objetivos

Esta dissertação de mestrado tem como objetivo global o estudo da remoção do metal pesado chumbo (Pb^{2+}) em meio aquoso pela adsorção em zeólita natural do tipo clinoptilolita, por meio de duas técnicas: em sistema de banho finito e em sistema de leito fixo.

Como objetivos específicos, têm-se os seguintes:

- obtenção da cinética e da isoterma de adsorção de chumbo em banho finito;
- determinação das melhores condições de concentração inicial de metal, massa de adsorvente e pH em banho finito pela utilização da técnica de planejamento experimental fatorial em busca da capacidade máxima de adsorção;
- determinação da curva de ruptura para o chumbo em leito fixo;
- investigação do efeito da vazão de solução de chumbo e granulometria da zeólita no planejamento experimental fatorial em leito fixo em conjunto com as variáveis determinadas em banho finito a fim de obter a capacidade máxima de adsorção de chumbo pela zeólita;
- avaliação da eficiência de dessorção da zeólita utilizando solução de cloreto de sódio;
- modelagem das curvas de ruptura para obtenção de um modelo matemático capaz de descrever curvas com diferentes vazões além das estudadas.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Problemas ambientais: Metais pesados

Efluentes industriais freqüentemente podem conter consideráveis quantidades de metais pesados que podem pôr em perigo a saúde pública e o meio ambiente se descarregados sem tratamento adequado. Assim, o tratamento é necessário antes da disposição final, a fim de evitar a poluição das águas (Inglezakis; Loizidou & Grigoropoulou, 2002). Metais pesados são elementos tais como o Pb, Hg, Cr, Ni, Cd, Cu e Zn os quais têm alta densidade molecular e são geralmente associados com envenenamentos (Alloway, 1990).

As maiores fontes antropogênicas de metais pesados no ambiente incluem extração de metais, processos de fabricação de peças metálicas, acabamento superficial metálico, tintas e pigmentos, manufatura de baterias, curtume, além da mineração de carvão e refinamento de petróleo, cujos efluentes, águas de processo e utilidades, têm problemas associados com contaminação por metais pesados (Inglezakis; Loizidou & Grigoropoulou, 2002; Bailey *et al.*, 1999; Ouki & Kavannagh, 1999; Ali & El-Bishtawi, 1997).

Poluição por metais pesados resulta ainda do uso industrial de compostos orgânicos contendo aditivos metálicos e indústrias de organo-químicos, por exemplo, fábrica de produtos têxteis (Cr), químicos orgânicos (Cr, Pb), indústrias de celulose e fertilizantes (Cr, Cu, Pb) e plantas de fabricação de ferro e aço (Fe), (Brandwein & Brookman, 1982; Bailey *et al.*, 1999). Os solos ao redor de muitas bases militares são também contaminados e oferecem um risco de contaminação por metais da água subterrânea e superficial (Mier *et al.*, 2001; Bailey *et al.*, 1999). Particularmente, o chumbo é emitido para a atmosfera pela combustão de combustíveis fósseis e fundição de minérios, e para os lagos e rios pela drenagem ácida de minas (Groffman; Peterson & Brookins, 1992).

Metais pesados, tais como chumbo, cádmio e cromo são poluentes que freqüentemente interferem com o uso benéfico de efluentes para irrigação e aplicações

industriais (Mier *et al.*, 2001). Além disso, metais pesados não são biodegradáveis e tendem a se acumular em organismos vivos causando várias doenças (Bailey *et al.*, 1999).

Existem muitos processos de tratamento para efluentes contaminados por metais, no entanto, muitas abordagens podem ser de custo alto ou difíceis de implementar. Portanto, existe a necessidade de um tratamento estratégico, que seja simples e robusto, direcionado a recursos viáveis e adequados a problemas locais. Considerando estas condições, as ocorrências naturais de zeólitas possuem grande potencial para uso como material de enchimento em barreiras subterrâneas reativas interceptando nuvens de águas subterrâneas e para uso em reatores de leito fixo projetados para remover metais pesados de efluentes industriais (Bowman *et al.*, 1995).

2.2 Chumbo

Chumbo é um elemento químico do grupo dos metais. Maleável e resistente, é mal condutor de eletricidade e é um dos metais mais utilizados do mundo. Dois estados de oxidação, Pb^{2+} e Pb^{4+} são estáveis, mas a química ambiental do elemento é dominada pelo íon plumboso, Pb^{2+} . No seu estado elementar, chumbo é um metal denso ($11,29 \text{ g/cm}^3$) e azul acinzentado, com ponto de fusão 327°C e de ebulição a 1744°C . O metal tende a fluir sob pressão e é, portanto, facilmente cortado e moldado, e desde tempos antigos tem sido utilizado em revestimentos ou em tubos. O chumbo forma ligas com outros metais: a liga de Pb/Sb é usada principalmente para fazer placas de baterias e a liga Pb/Sn é freqüentemente usada como solda. O chumbo metálico em combinação com PbO_2 é usado para fabricar baterias chumbo-ácidas. Muitas tintas contêm óxidos de chumbo, e misturas de Pb são usadas para promover polimerização. Há muitos compostos orgânicos de Pb^{2+} , especialmente compostos tetra-alquil e tetra-aryl chumbo (Alloway, 1990).

A substituição do chumbo como pigmento em tintas de uso doméstico, produzidas no Brasil, foi iniciada na década de 90, sendo que hoje essas tintas são isentas de chumbo, porém, ele ainda é utilizado como anticorrosivo de outros metais (chamado zarcão).

2.2.1 Ocorrência natural e usos

O chumbo contido em rochas ígneas apresenta-se, em média, em 15 ppm (mg/kg), o que coloca este elemento na categoria dos elementos raros. Entretanto, está concentrado em depósitos de enxofre os quais ocorrem comumente ao redor do mundo e daí é facilmente extraído e fundido. Neste estado natural, o chumbo é encontrado principalmente como galena (PbS). O chumbo na crosta terrestre é lentamente liberado pelo processo de intempérie de rochas ígneas e a maior parte do chumbo ultimamente encontrado desta maneira está nos oceanos. O chumbo contido nos solos é da ordem de 15 ppm devido à estabilidade deste elemento no ciclo geoquímico. Níveis naturais podem ser de 1 a 1000 ppm dependendo da natureza do substrato do qual o solo é formado. A vegetação contém em média ao redor de 2 a 3 ppm de chumbo. É extremamente difícil determinar níveis naturais de chumbo no ar, devido à poluição dos motores dos veículos, mas o menor valor que pode ser encontrado em qualquer lugar do mundo é aproximadamente $0,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Alloway, 1990).

As maiores reservas mundiais de minério de chumbo estão na Austrália, China, Estados Unidos e Canadá, totalizando juntos, cerca de 66%. O Brasil participa com 0,7% do total mundial, com uma reserva de cerca de 998 mil toneladas, sendo os maiores produtores os estados de Minas Gerais, 30,8%; Rio Grande do Sul, 44%; Paraná, 20% e Bahia e outros estados, os 5% restantes. A Companhia Mineira de Metais, Mina de Morro Agudo, no município de Paracatu, Minas Gerais, é a única empresa de minério de chumbo atualmente no Brasil, detendo 15 milhões de toneladas com teor médio de 1,75% de chumbo e uma capacidade instalada de 15 mil toneladas/ano (Balanço Mineral Brasileiro, 2001). Os minérios de chumbo brasileiros, principalmente a galena, apresentam alto teor de prata (cerca de 2,5 kg por tonelada de chumbo refinado) e contém, em média, 2 a 20% de chumbo, podendo alcançar concentrações entre 60 a 80% por processo de flotação. O concentrado é queimado para remover o enxofre e o chumbo é fundido. A fundição é chamada primária quando parte do minério, mas é realizada em menor escala. A maior parte, a secundária, é feita pela fusão de chumbo de velhas baterias, coberturas de cabos e sucatas de chumbo.

No Brasil, o chumbo é utilizado principalmente na fabricação de baterias de carros, 80%, representando 88 mil toneladas de metal, em segundo lugar é utilizado na

produção de óxidos, 12%, correspondendo a 13 mil toneladas e o restante é utilizado em produtos eletrônicos, ligas, soldas, munições, vidros e cerâmicas, totalizando 8%, o que representa 9 mil toneladas. A produção do metal secundário, através da recuperação de sucatas, contribui com 90% do chumbo consumido internamente (Balanço Mineral Brasileiro, 2001). O chumbo orgânico foi muito utilizado como aditivo antidetonante na gasolina, porém, a sua inclusão na gasolina foi proibida a partir de 1978 (Sawyer; McCarty & Parkin, 1994).

2.2.2 Toxicologia

O chumbo é altamente tóxico e é também considerado provável carcinogênico, sendo o envenenamento por chumbo já reconhecido há muitos anos. Chumbo inorgânico (Pb^{2+}) é em geral um veneno metabólico e inibidor enzimático (como a maioria dos metais pesados). Crianças são particularmente afetadas: enquanto os adultos absorvem cerca de 10%, elas absorvem de 40 a 60% do chumbo ingerido e podem sofrer retardamento mental, dano no cérebro e nos rins. Isto tem causado o abandono do uso de chumbo em tubulações de serviço e tintas a base de chumbo para decoração de interiores. Entretanto, o chumbo pode ainda entrar na água potável pela solda usada nas conexões dos tubos de cobre (Sawyer; McCarty & Parkin, 1994). A contaminação por chumbo pode ocorrer por via respiratória, por inalação de partículas, absorção cutânea por contato com acetato de chumbo e chumbo orgânico, mas principalmente, por ingestão de alimentos e bebidas contaminados.

Quando o chumbo é liberado no meio ambiente, tem um longo tempo de residência comparado com a maioria dos outros poluentes. Como resultado, chumbo e seus compostos tendem a se acumular nos solos e sedimentos, sendo que, devido às suas baixas solubilidades e baixa degradação microbiológica, eles se manterão acessíveis à cadeia alimentar e ao metabolismo humano por muito tempo. Um dos maiores efeitos do chumbo inorgânico está na habilidade de retirar cálcio dos ossos e ficar na forma de reservatório para liberação por longo tempo, bem depois da absorção inicial. Chumbo orgânico, como TEL (tetraetilico) e TML (tetrametilico), é mais venenoso que o inorgânico. Os primeiros sintomas de envenenamento por chumbo são: excitação, depressão e irritabilidade. Uma

indicação de contaminação humana por chumbo é o conteúdo deste elemento no sangue. Níveis seguros são estipulados como 10 µg/dL.

2.3 Adsorvente: Zeólitas

Zeólitas são os mais importantes trocadores de cátions inorgânicos. Atualmente, competem com resinas de troca iônica no processo de amolecimento da água e na purificação de efluentes e esgotos. Zeólitas mostram alta seletividade para troca de cátions, boa resistência à temperatura e radiações ionizantes, e excelente compatibilidade com o ambiente. São largamente utilizadas na tecnologia moderna como adsorventes seletivos, como peneiras moleculares e como catalisadores e a sua propriedade de troca iônica é empregada também como uma ferramenta para mudança de estrutura a fim de obter performances específicas (Colella, 1996).

Zeólitas são minerais naturais, siliciosos, hidratados e porosos, as quais podem também ser produzidas sinteticamente, de estrutura tri-dimensional de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 ligados por um átomo de oxigênio comum a dois tetraedros, que oferece grandes canais e grandes áreas superficiais internas e externas para troca iônica. Nas cavidades interconectadas estão contidos os cátions metálicos e moléculas de água (Zamzow *et al.*, 1990). O íon alumínio é pequeno suficiente para ocupar a posição no centro do tetraedro de quatro átomos de oxigênio, e a substituição isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} , que tem uma carga positiva a menos que o silício resulta em uma carga líquida negativa no lugar de cada átomo de alumínio (Breck, 1974). A carga residual negativa é neutralizada pela adsorção eletrostática de cátions trocáveis de metais alcalinos e alcalinos terrosos, tais como sódio, cálcio, potássio e magnésio. Por conseguinte, zeólitas têm uma forte afinidade por cátions de metais de transição, alcalinos e alcalinos terrosos, mas somente pouca afinidade por ânions e moléculas orgânicas não polares (Inglezakis; Loizidou & Grigoropoulou, 2002; Mier *et al.*, 2001; Zamzow *et al.*, 1990).

As propriedades de adsorção das zeólitas resultam de sua capacidade de troca iônica (Bailey *et al.*, 1999). Os cátions nos canais são livres para trocar com cátions em solução tais como chumbo, cádmio, zinco e manganês (Bailey *et al.*, 1999; Groffman; Peterson & Brookins, 1992). Além disso, zeólitas possuem propriedades de hidratação reversível.

O fato dos íons trocáveis da zeólita serem inofensivos (íons sódio, potássio e cálcio), faz deles particularmente adequados para a remoção de metais pesados indesejáveis presentes nos efluentes industriais (Curkovic; Cerjan-Stefanovic & Filipan, 1997). Depósitos deste mineral ocorrem em abundância no oeste dos Estados Unidos, fazendo-o rapidamente disponível e não dispendioso (Bailey *et al.*, 1999).

Entretanto, aplicações de zeólitas naturais em escala industrial são limitadas à remoção de amônia de esgotos municipais e, em menor escala, para a remoção de Cs^+ e Sr^+ de esgotos radioativos (Ouki & Kavannagh, 1997; Kesraoui-Ouki; Cheeseman & Perry, 1994). Muitas das atuais ou potenciais aplicações das zeólitas como trocadores iônicos nos campos, industrial, agrícola e ambiental envolvem o uso de materiais de origem natural. Isto depende de considerações econômicas, mas propriedades específicas, tais como seletividade por espécies nocivas ou tóxicas, têm também sido boas razões para usar estes materiais. Grandes quantidades de pesquisas em zeólitas naturais trocadoras de cátions têm sido focadas nos tipos ocorrentes mais comuns, especialmente clinoptilolita, mordenita e chabazita (Colella, 1996).

Zeólitas naturais no Brasil ainda estão em estado de pesquisa incipiente. Há pesquisas de uma jazida na cidade de Imperatriz, Maranhão, de zeólita estilbita, e os estudos de mineração e beneficiamento, visto que a mesma apresentava-se em baixa porcentagem, com 18% de zeólita, mostraram que é possível concentrá-la em 90% apenas por processos de moagem e separação por tamanho (Hamelmann; Pereira & Benvindo, 1998). Há ainda ocorrências brasileiras de tufos vulcânicos, no Parnaíba, nos lagos salgados de Alagoas e do litoral do Piauí, onde podem ser encontradas quantidades significativas de zeólitas sedimentares (Rezende & Angélica, 1996).

2.3.1 Histórico das zeólitas

O primeiro relato de purificação de água usando materiais naturalmente ocorrentes contendo zeólitas foi feito no século XIX (Breck, 1974). Apesar desta descoberta antiga, as propriedades de troca catiônica das zeólitas não foram usadas para tratamento de água por um longo tempo. Antes da descoberta nos anos 50 de enormes depósitos de rochas com comportamento zeolítico em diversas partes do mundo, como Japão, Itália e Estados Unidos, as zeólitas eram vistas como simples curiosidades mineralógicas. Depois de 1935 a

atenção do mundo industrial foi atraída para as descobertas de resinas de troca iônica, as quais, em poucos anos, tornaram-se o principal produto para resolver problemas relacionados com amolecimento de água e deionização. A renovação do interesse em trocadores iônicos inorgânicos, no início dos anos 50, está relacionada com o nascimento e crescimento da indústria nuclear, e a necessidade de encontrar trocadores adequados para o processamento de águas contaminadas com radionuclídeos. A investigação destes trocadores indicando a sua seletividade, em geral, elevada e especificidade por certos íons, abriu as portas para aplicações em recuperação de metais de soluções exauridas, tratamento de efluentes e controle de poluição aquática (Colella, 1996).

Tão logo as zeólitas despertaram interesse, estudos sistemáticos nas propriedades de troca iônica de ambas zeólitas, natural ou sintética, foram iniciados no mesmo período na Inglaterra por Barrer (1950) (Pansini, 1996).

Diferentemente das resinas orgânicas, que têm estruturas parcialmente amorfas, cada zeólita é caracterizada por uma rígida estrutura cristalina aniônica a qual gera um campo elétrico particular. Vários cátions interagem diferentemente com várias estruturas zeolíticas e seus campos elétricos associados. Esta consideração explica porque zeólitas mostram diferentes afinidades por cátions.

O uso de materiais zeolíticos na remoção seletiva de cátions por meio de troca iônica em águas poluídas pode ser particularmente efetivo na presença de cátions interferentes, devido à ordem de preferência dos cátions pela zeólita. Além disso, o uso de zeólitas naturais para este propósito parece conveniente até do ponto de vista econômico, por causa da sua grande disponibilidade em muitos países (Breck, 1974) e relativamente baixos custos (Pansini, 1996). Porém, somente sete das zeólitas naturais, mordenita, clinoptilolita, ferrierita, chabazita, erionita, filipsita e analcima, ocorrem em quantidade suficiente para serem consideradas como uma fonte mineral viável (Zamzow *et al.*, 1990).

2.3.2 Estrutura zeolítica

A classificação das zeólitas é baseada na estrutura topológica e consiste de 7 grupos, dentro de cada qual, as zeólitas têm uma subunidade comum de estrutura a qual é um arranjo específico de tetraedros de $(Al, Si)O_4$. Estas subunidades são chamadas de Unidades Construtoras Secundárias (*Secondary Building Units*) – SBU, as unidades

primárias são os tetraedros de SiO_4 e de AlO_4 . São conhecidos 20 diferentes tipos de SBU, apresentados na Figura 2.1.

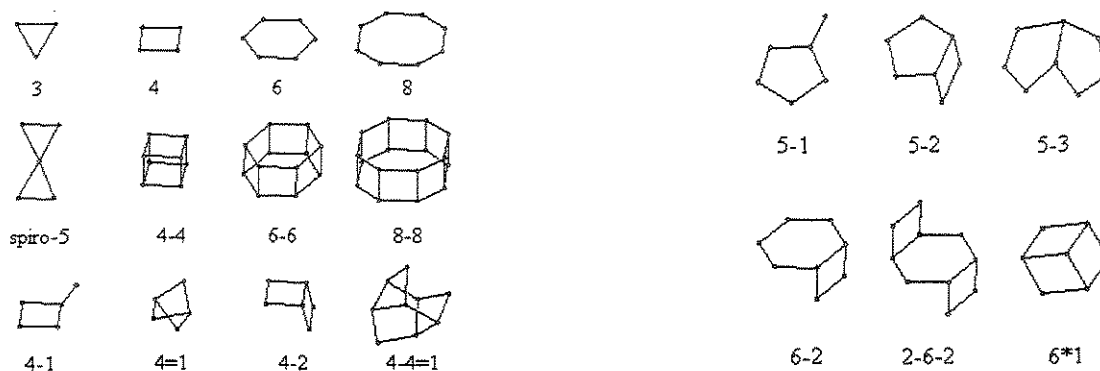


Figura 2.1. Unidades Construtoras Secundárias (SBU) das zeólitas. Disponível em:

<<http://www.iza-structure.org/databases/>>

A SBU formadora da zeólita clinoptilolita é a tipo 4-4=1, isto é, um duplo anel T4 (D4R) com um átomo T adicional ligante, onde T pode ser Si ou Al (ou P nos aluminofosfatos). Na Figura 2.2. é apresentada uma vista da estrutura da clinoptilolita (grupo número 7, da heulandita).

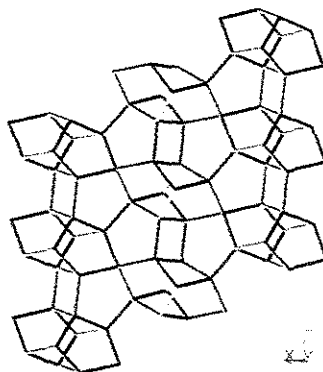


Figura 2.2. Vista da estrutura da clinoptilolita ao longo do eixo (0,1,0). Disponível em:

<<http://www.iza-structure.org/databases/>>

2.3.3 Zeólita Clinoptilolita

Clinoptilolita é uma zeólita natural do grupo da heulandita. Dentre as zeólitas naturais mais estudadas, a clinoptilolita é também a mais abundante dentre mais de 40 espécies naturais de zeólitas e possui a fórmula química típica $\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$

(Breck, 1974). Esta morfologia mostra uma estrutura reticular de fácil acesso formado por canais abertos de 8-10 membros de anéis e íons trocáveis como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} , que geralmente ocupam estes canais.

Recentemente, a capacidade de troca iônica da zeólita natural Clinoptilolita por cátions inorgânicos e sua elevada atração seletiva por certos íons de metais pesados, tais como, Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} e Mn^{2+} , tem sido investigada por muitos autores, concentrando-se na utilização da zeólita na descontaminação de efluentes carregados com metais (Inglezakis; Loizidou & Grigoropoulou, 2002; Faghihian, *et al.*, 1999; Curkovic; Cerjan-Stefanovic & Filipan, 1997, Ouki & Kavannagh, 1997; Ali & El-Bishtawi, 1997; Zamzow *et al.*, 1990; Blanchard; Maunaye & Martin, 1984). Um número significativo de pesquisadores tem feito experimentos os quais têm determinado diferentes ordem de seletividade de zeólitas naturais por uma abrangência de vários metais, mas todos concordam que a Clinoptilolita mostra uma forte afinidade por chumbo (Curkovic; Cerjan-Stefanovic & Filipan, 1997).

2.3.4 Principais usos das zeólitas naturais

a) Remoção de NH_4^+ de efluentes municipais e industriais

Os principais resultados de estudos realizados para avaliar os fatores que afetam a remoção de íon amônio mostraram que: (1) a capacidade total de troca de íon amônio pela zeólita clinoptilolita decaiu com o decréscimo da concentração inicial de amônia e pelo aumento da concentração dos cátions interferentes; (2) a capacidade total de troca de amônia foi aproximadamente a mesma para as formas sódica e cálcica de clinoptilolita, enquanto a capacidade da curva de ruptura foi duas vezes maior para a clinoptilolita sódica; (3) a faixa de pH ótimo para a remoção de amônia da água foi entre 4 e 8; (4) aumentando a concentração de NaCl na fase regenerante, dentro de certos limites para um valor de pH particular, não afetou o volume de regenerante requerido (Koon & Kaufman, 1975); (5) decrescendo o tamanho de partícula da clinoptilolita aumentou a troca de amônia, bem como a quantidade eluída de amônia na fase de regeneração; (6) a vazão e a altura do leito não afetaram os resultados de regeneração (Ha & Suzuki, 1984).

b) Remoção de metais pesados de efluentes industriais

A liberação de metais pesados em efluentes aquosos é um problema ambiental muito sério devido a seus conhecidos efeitos tóxicos sobre animais, plantas e até no homem, via cadeia alimentar, e seu uso difundido em muitos processos industriais e de fabricação. Dessa maneira, uma variedade de fontes de poluição é refletida na ampla faixa de concentração na qual os metais pesados estão presentes nos efluentes (Pansini, 1996).

Zeólitas naturais mostram freqüentemente alta seletividade por cátions de metais pesados, o que as torna valiosas ferramentas para a purificação de efluentes industriais e/ou recuperação de metais de águas de processo. Está confirmado que zeólitas naturais pré-trocadas na forma sódica, são bastante seletivas para cátions de metais pesados monovalentes, pois estes são caracterizados por baixas densidades de carga. Com respeito aos cátions divalentes, a seletividade é predominantemente determinada por suas energias de hidratação mais que pela interação cátion-reticulado. Com isto, zeólitas naturais tendem a preferir cátions com menor energia de hidratação, como chumbo e cádmio. A seqüência de seletividade exibida pela clinoptilolita natural para alguns metais, segundo Faghihian; Marageh & Kazemian (1999) é: $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Cs^{+} > Ni^{2+}$, ou segundo Ouki & Kavannagh (1999) é: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Cr^{3+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$.

Homem (2001) pesquisou a remoção de chumbo, níquel e zinco em concentrações 5, 10, 15, 20 e 30 mg/L em leito fluidizado com zeólita sintética da Union Carbide Baylith WE894, encontrando a seletividade da zeólita para os metais em separado como sendo $Ni^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+}$ e para os metais aos pares, como sendo $Ni^{2+} > Zn^{2+} > Pb^{2+}$. Os resultados de isoterma de níquel e de chumbo ajustaram-se bem ao modelo de Langmuir. A capacidade máxima de adsorção de chumbo encontrada foi de $2,3 \times 10^{-3}$ mol/kg zeólita (0,4761 mg Pb^{2+} / g zeólita).

b.1) Chumbo

Pansini *et al.* (1996) estudaram um leito fixo contendo phillipsita em contato com soluções contendo chumbo com ou sem cátions interferentes a uma vazão de alimentação de 7 mL/min. Para a phillipsita os dados foram muito positivos: altos valores de capacidade de troca iônica de trabalho (WEC=1,8 no ponto de ruptura), seletividade (S=1), eficiência (E=0,85) e pequena zona de transferência de massa (MTZ=12 cm), para leito de 37 cm de

altura, os dados foram ainda positivos mesmo na presença de consideráveis quantidades de cátions Na^+ interferentes. Leitos exauridos foram regenerados por eluição com NaNO_3 1M. Com relação a phillipsita, 80 volumes de leito (*bed volumes, BV*) de regenerante foram suficientes para eluir mais de 70% do chumbo retido no leito, enquanto 80% de regeneração foi atingida pela eluição de chabazita exaurida com apenas 20 volumes de leito de regenerante.

Além dos estudos para zeólita clinoptilolita, existem muitos estudos com outras zeólitas, como o de Ali & El-Bishtawi (1997), que utilizaram a zeólita natural phillipsita-sódica para remoção de chumbo, levantando as isothermas de troca a diferentes pH e concentrações, encontrando que o pH decai com o aumento da concentração inicial de chumbo. Brigatti *et al.* (1999) utilizaram sepiolita e zeolitita (chabazita com phillipsita) e Pansini *et al.* (1996) utilizaram phillipsita para a remoção de chumbo, mostrando alta capacidade de adsorção. Existem também diversos trabalhos na área de biossorção, como o de Chang & Huang (1998) utilizando *Pseudomonas aeruginosa* imobilizada em alginato de cálcio para remoção de íons Pb^{2+} , Cu^{2+} e Cd^{2+} em batelada e em colunas. Sag; Kaya & Kutzal (2000) utilizaram o fungo *Rhizopus arrhizus* em banho finito para remoção de Pb^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+} a pH 5,0. Um ponto em comum entre todos os trabalhos pesquisados foi a alta remoção de Pb^{2+} em preferência a outros cátions.

Estudos de remoção de chumbo por clinoptilolita (Ouki & Kavannagh, 1999; Faghihian; Marageh & Kazemian, 1999; Pansini *et al.*, 1996) demonstraram que ela é capaz de atingir significativa remoção de chumbo da água. Características das remoções de chumbo por clinoptilolita estão resumidas nas Tabelas 2.2 a 2.5.

b.2) Drenagem ácida de minas

Zeólitas naturais, phillipsita, chabazita, clinoptilolita e erionita foram testadas para o tratamento de drenagem ácida de minas em condições estáticas e dinâmicas (Zamzow *et al.*, 1990). As drenagens são caracterizadas pela presença de muitos metais pesados como, Al^{3+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , K^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} , em concentrações na faixa de poucos a centenas de mg/L e por $2 < \text{pH} < 3$. A série de seletividade obtida pela capacidade de troca em experimentos dinâmicos em coluna foi: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cs}^+ > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Hg}^{2+}$, porém, exigiram grandes tempos de

contato para atingir a máxima troca e o uso de dois ou mais leitos em série pode ser mais eficiente para as curvas de ruptura (Pansini, 1996).

c) Remoção de radionuclídeos de plantas de energia nuclear

A descontaminação de efluentes radioativos é principalmente baseada no uso das zeólitas como trocadores de cátions. Esta escolha é fortemente apoiada pelas seguintes considerações: (1) a bem conhecida alta seletividade e capacidade de troca iônica, as quais permitem remoção do contaminante até quando eles apresentam-se em traços; (2) a resistência à radiação α , β , γ e à degradação térmica, impedindo as mudanças químicas e estruturais no trocador que poderiam resultar em perda dos contaminantes; (3) compatibilidade com encapsulamento em cimento e vitrificação (Dyer, 1993); (4) a possibilidade de recuperação dos radionuclídeos que podem ser usados como fonte de calor e radiação.

A clinoptilolita teve uma variedade de papéis no controle dos efeitos do acidente de Chernobyl. Aproximadamente 500.000 toneladas de clinoptilolita foram usadas com sucesso para alcançar os seguintes objetivos: (1) a descontaminação de água com baixo nível de radioatividade, nas quais a concentração de cézio foi reduzida em 1000 vezes; (2) a filtração com clinoptilolita reduziu em 100 vezes a radioatividade do leite, mantendo sua alta qualidade; (3) a adição de clinoptilolita ao solo reduziu o fornecimento de radionuclídeos às plantas em 2-3 vezes para cézio e em 50-70% para estrôncio; (4) a adição de clinoptilolita à alimentos contaminados (1-3 g clinoptilolita/kg de peso) reduziu a concentração de radionuclídeos na carne em 2-3 vezes e no leite em 5-7 vezes; (5) medicamentos a base de clinoptilolita aumentaram a remoção de radionuclídeos do corpo humano em 3-5 vezes (Pansini, 1996).

2.3.5 Zeólitas naturais como trocadoras de cátions

A Tabela 2.1 descreve a composição química e capacidade de troca de cátions das mais importantes zeólitas naturais.

TABELA 2.1. Composição química e capacidade de troca de cátions (CEC) de algumas zeólitas naturais.

Zeólita	Código de tipo de estrutura	Fórmula idealizada da unidade de célula	CEC ^a meq/g	Faixas da razão Si/Al relatadas ^b
Chabazita	CHA	$\text{Ca}_6[\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}]\cdot 40\text{H}_2\text{O}$	3,86	1,43-4,18
Clinoptilolita ^c	HEU	$\text{Na}_3\text{K}_3[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$	2,22	2,92-5,04
Erionita	ERI	$\text{Na}_2\text{K}_2\text{MgCa}_{1,5}[\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}]\cdot 27\text{H}_2\text{O}$	3,16	3,05-3,99
Ferrierita	FER	$\text{Na}_3\text{Mg}_2[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$	2,33	3,79-6,14
Heulandita ^c	HEU	$\text{Ca}_4[\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$	2,91	2,85-4,31
Laumontita	LAU	$\text{Ca}_4[\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$	4,25	1,95-2,25
Mordenita	MOR	$\text{Na}_8[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$	2,29	4,19-5,79
Phillipsita	PHI	$\text{Na}_2\text{K}_2\text{Ca}[\text{Al}_6\text{Si}_{16}\text{O}_{32}]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$	4,49	1,45-2,87

^aCapacidade de troca de cátions calculada a partir da fórmula de unidade de célula idealizada.

^bDados de Gottardi & Galli (1985).

^cExistem duas zeólitas de mesmo tipo, diferindo na composição química (Alietti, 1972; Mason & Sand, 1960) e/ou no comportamento térmico (Mumpton, 1960).

FONTE: Colella, 1996.

A composição química da zeólita, a temperatura na qual a troca iônica ocorre e a sua conversão em uma única forma iônica, são três dos mais importantes parâmetros que podem influenciar o comportamento da troca iônica de uma zeólita natural (Curkovic; Cerjan-Stefanovic & Filipan, 1997).

Outro parâmetro de equilíbrio de troca iônica é a capacidade total de troca (TEC), a qual é definida como a quantidade de íons trocáveis, presentes em uma quantidade específica de material, dependendo das suas características químicas e estruturais e é uma constante usada para caracterização de trocadores iônicos, geralmente expressa em miliequivalentes/g. Entretanto, nem todos estes grupos iônicos são sempre sujeitos à troca. As zeólitas podem rejeitar alguns dos íons que queiram penetrar na estrutura e são muito grandes para se encaixar nos canais do sistema de aluminosilicato, efeito chamado *ion sievening*, ou alguns dos grupos iônicos presentes (cátions para o processo de troca catiônica) podem estar localizados em sítios inacessíveis da estrutura do material, ocorrendo parcial ou total exclusão de íons que queiram penetrar na zeólita. Assim, do ponto de vista prático, o número de íons que podem ser adsorvidos ou trocados é mais importante que o número de grupos iônicos. O máximo nível de troca (MEL), medido por

métodos de troca iônica é expresso em termos de íons trocáveis e depende das condições experimentais e da natureza específica dos íons envolvidos e da origem da zeólita (Inglezakis; Loizidou & Grigoropoulou, 2002). Alguns valores encontrados na literatura podem ser vistos na Tabela 2.2.

TABELA 2.2. Comparação entre Capacidade Total de Troca de Cátions (TEC) e Máxima (MEL) da zeólita Clinoptilolita para o íon chumbo

REFERÊNCIA	TEC (meq/g)	MEL (meq/g)
Inglezakis; Loizidou & Grigoropoulou, 2002	$2,64 \pm 0,26$	$0,98 \pm 0,11$
Cincotti <i>et al.</i> , 2001	0,7	0,161 – 0,62
Langella <i>et al.</i> , 2000	2,22 – 2,66	0,71
Ali & El-Bishtawi, 1997	3,1 – 4,5	1,09 – 1,31
Curkovic; Cerjan-Stefanovic & Filipan, 1997	3,81 – 3,89	0,76 – 0,88
Groffman; Peterson & Brookins, 1992	0,79	0,47
Blanchard; Maunaye & Martin, 1984	2,31	2,2

Para zeólitas, um método comum para determinação da TEC é a análise química do material. Por outro lado, MEL é medido por exaustão de colunas, ou mais frequentemente, por repetidos equilíbrios em batelada. Os dois métodos nem sempre produzem valores concordantes de cátions trocáveis, pois em condições dinâmicas, como é o caso de experimentos em coluna, a capacidade atingida é influenciada pelas condições de operação, por exemplo, a vazão de líquido. Apesar do interesse sobre a troca iônica de metais pesados com clinoptilolita, dados limitados estão disponíveis para este material, em termos de cinética de adsorção. Algumas condições de cinética de troca iônica da literatura atual foram reunidas na Tabela 2.3.

TABELA 2.3. Comparação entre cinéticas com diferentes tipos de zeólita clinoptilolita utilizadas para íon chumbo

REFERÊNCIA	ZEÓLITA	MÉTODO
Inglezakis; Loizidou & Grigoropoulou, 2002	Clinoptilolita	Massa: 10 - 20 g; Vol: 500 mL Conc.: 1035 mg/L (10 meq/L) pH _i : 4,00 pH _f : 4,81 Tempo: ~ 120 min a 650 rpm
Panayotova & Velikov, 2002	Clinoptilolita	Massa: 1,0 g; Vol: 100 mL Conc.: 50 mg/L
Ouki & Kavannagh, 1999 e 1997	Clinoptilolita Clinoptilolita-Na	Massa: 0,5 g; Vol: 100 mL Conc.: 1, 5, 10, 15, 30 mg/L pH: 5,0 Tempo: 1-240 min
Blanchard; Maunaye & Martin, 1984	Clinoptilolita-NH ₄	Massa: 1,0 g; Vol: 1000 mL Conc.: 1035 mg/L (10 meq/L) Tempo: 8 h

Isotermas de adsorção são a principal forma de estudar a capacidade de remoção de metais pesados por diferentes sólidos adsorventes. Isotermas foram apresentadas para Pb²⁺, NH₄⁺, Ba²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ e Co²⁺ sobre clinoptilolita-Na (Blanchard; Maunaye & Martin, 1984); para Pb²⁺ e Cd²⁺ sobre clinoptilolita natural e sódica (Curkovic; Cerjan-Stefanovic & Filipan, 1997); para Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ e NH₄⁺ sobre clinoptilolita-Na (Langella *et al.*, 2000). Especificamente, dados de equilíbrio para o íon Pb²⁺ e clinoptilolita utilizando diferentes condições experimentais são apresentadas na Tabela 2.4.

Em coluna, as principais condições de operação que influenciam o processo de troca iônica são a vazão e a qualidade do fluxo. Qualquer elemento de volume da solução está em contato com uma dada camada do leito somente por um tempo limitado, e a vazão controla este tempo de contato. Além disso, o fluxo em leitos pode estar sujeito a não idealidades como canais preferenciais de fluxo, ou molhagem insuficiente do material, e tais problemas podem reduzir a eficiência do processo. Uma larga faixa de vazões para tratamento de soluções de metais pesados usando zeólitas é apresentada na literatura, dentre outras variáveis e resultados, conforme Tabela 2.5.

TABELA 2.4. Dados retirados de isotermas de diferentes tipos de zeólita clinoptilolita para íon chumbo, descritos na literatura

REFERÊNCIA	TIPO ZEÓLITA	MÉTODO	RESULTADOS
Inglezakis; Loizidou & Grigoropoulou, 2002	C. N.	Massa: 0,2-0,8 g ; Vol: 100 mL C ₀ : 1035 mg/L (10 meq/L) pH _i : 4,00 pH _f : 5,58 Tempo: 10 dias @ 650 rpm	Isoterma favorável Q = 0,98 meq/g (37% da TEC) = 101,43 mg/g
Mier <i>et al.</i> , 2001	C. Na	Massa: 1,5 g ; Vol: 50 mL C ₀ : 3105 mg/L (30 meq/L) pH _i : 4,6,7,8,10,12 pH _f : cte. Tempo: 18 h @ 30 rpm	100% remoção Pb pH<7 77% remoção Pb pH=12
Cincotti <i>et al.</i> , 2001	1) C. N. 20% 2) C. N. 50% 3) C. Na 50%	Massa: 1,0 - 5,0 g Tempo: 24 h	Q = 1) 0,16 meq/g = 16,66 mg/g 2) 0,31 meq/g = 32,09 mg/g 3) 0,62 meq/g = 64,17 mg/g
Langella <i>et al.</i> , 2000	C. Na	Massa/Vol.: 1/70 ou 1/100 C ₀ : 10350 mg Pb/L (0,1 N) Tempo: 3 dias	74,5% remoção Q = 0,71 meq/g (163,14 mg/g)
Faghihian; Marageh & Kazemian, 1999	C. N. C. Na	Massa/Vol.: 1/100 C ₀ : 0,1N Tempo: 72 h	Favorável, reversível e seletiva para chumbo
Ouki & Kavannagh, 1999	C. N.	C ₀ : 10 mg/L pH: 3, 4, 5, 6 Tempo: 24 horas	100% remoção (90% nos primeiros 15 min) Q = 6 mg/g
Curkovic; Cerjan- Stefanovic & Filipan, 1997	C. N. C. Na a 20°C C. Na a 70°C	Massa: 1,0 g ; Vol: 100 mL C ₀ : 207-2070 mg/L (1-10 mmol/L) pH _i : 4,5 pH _f : 7-8 Tempo: 24 h	C < 2,5 mmol/L (517,5 mg/L) → 90-99% remoção C=10 mmol/L → 38% remoção p/ C. N. Q _{C.N.} = 0,38 mmol/g = 78 mg/g
Groffman; Peterson & Brookins, 1992	C. N.	Massa: 2,0 g ; Vol: 100 mL C ₀ : 83 mg/L pH _i : 4,07 pH _f : 8,01 Tempo: 14 h	89,5% remoção (C final 8,7 mg/L)
		C ₀ : 811 mg/L pH _i : 2,89 pH _f : 6,04	99,0% remoção (C final 9,4 mg/L)
Zamzow <i>et al.</i> , 1990	C. N.	Massa: 1g ; Vol: 25,50,100 mL C ₀ : 6500 mg/L (0,04N) pH: 5,0-7,0 Tempo: 20 h	Q = 25mL) 82,8 mg/g (0,8 meq/g) 50mL) 109,7 mg/g (1,06 meq/g) 100mL) 129,4 mg/g (1,25 meq/g)
Blanchard; Maunaye & Martin, 1984	C. Na	Massa: 0,05-0,8 g ; Vol: 15mL C ₀ : 1552 mg/L (15 meq/L) pH _i : 5,5-6,0 Tempo: 8 dias	Favorável, reversível e seletiva para chumbo

C. N. = Clinoptilolita natural

C. Na = Clinoptilolita-sódio

TABELA 2.5. Comparação entre leitos fixos com diferentes tipos de zeólita clinoptilolita utilizadas para íon chumbo

REFERÊNCIA	TIPO ZEÓLITA	MÉTODO	RESULTADOS
Inglezakis; Loizidou & Grigoropoulou, 2002	C. N.	C ₀ : 1035 mg/L D: 2,2 cm H: 70,0 cm Vazão: 6-18 mL/min (5-15 BV/h)	Vazão (BV/h) Ruptura (BV) Q (meq/g) 15 5,13 0,210 10 5,47 0,239 5 12,3 0,433
Mier <i>et al.</i> , 2001	C. Na	C ₀ : 3105 e 1552 mg/L D: 1,0 cm H: 12,0 cm Vazão: 39,27 mL/min (0,5 m ³ /m ² min) Porosidade leito: 40% pH _i : 4,5 pH _f : cte.	60% remoção em 1h Q = 1845mg/g (17,8meq Pb/g)
Cincotti <i>et al.</i> , 2001	1) C. N. 20% 2) C. N. 50% 3) C. Na 50%	C ₀ : 65 mg/L D: 1,6 cm H: 23,0 cm Vazão: 1,2 L/h (20 mL/min) Porosidade leito: 44%	Ruptura: C = 5% C ₀ 2) em 250BV 3) em 700 BV
Groffman; Peterson & Brookins, 1992	C. N.	C ₀ : 50 mg/L D: 7,6 cm H: 30,4 cm Vazão: 1PV/6h (0,82mL/min) (1PV: 295 mL)	Ponto ruptura 128 PV = (37760 mL) (ponto ruptura 0,05 mg /L)
		C ₀ : 750 mg/L pH: 3,5 D: 7,6 cm H: 30,4 cm Vazão: 1 PV/6 h	Q na ruptura 7,245 mg/g (0,07 meq/g) (em 30-60PV =8850-17700mL) (ponto ruptura 0,05 mg /L)
Zamzow <i>et al.</i> , 1990	C. N.	Vol.: 1000 mL C ₀ : 20700 mg/L (0,1M) D: 1 cm H: 30 cm Vazão: 1,0 mL/min	Q = 165,6 mg/g (1,6 meqPb/g)
		C ₀ : 112 mg/L	Q =161,46 mg/g (1,56 meqPb/g) Ruptura: ~ 600 BV Satura: ~ 800-1000 BV
Blanchard; Maunaye & Martin, 1984	C. Na	C ₀ : 0,261 mg/L D: 20,0 cm H: 100,0 cm Vazão: 10 BV/h = 600 L/h	Eficiência: 80,84 % Ponto de ruptura = 50 µg/L = 0,05mg/L → ruptura em ~ 500 BV

C. N. = Clinoptilolita natural

C. Na = Clinoptilolita-sódio

Geralmente, a troca iônica em leitos fixos é favorecida por forte preferência da zeólita pelo cátion da alimentação, alta capacidade de troca iônica da zeólita, alto coeficiente de difusão dos cátions trocáveis e baixa vazão (Inglezakis; Loizidou & Grigoropoulou, 2002).

2.4 Processos de remoção de metais pesados

A remoção de cátions de metais pesados de soluções pode ser realizada por vários processos tais como precipitação química, adsorção sobre carvão ativado, extração por solvente, filtração por membrana, fitoextração, osmose reversa, eletrodíálise ou troca iônica (Inglezakis; Loizidou & Grigoropoulou, 2002; Mier *et al.*, 2001; Bailey *et al.*, 1999; Blanchard; Maunaye & Martin, 1984).

Para metais em efluentes aquosos, a remoção é mais freqüentemente realizada por precipitação de óxidos hidratados pela adição de CaO ou soda com ajuste de pH (Patterson, 1975). Embora este método seja relativamente simples e barato, ele tem as seguintes desvantagens: (1) gera um grande volume de lodo o qual é caro e perigoso para descarte; (2) próximo de 4°C, a camada de precipitação em reservatórios fixos passa por uma inversão; (3) possível falha em atingir a concentração limite de poluentes permitida por lei; (4) o valor do metal não é diretamente recuperado; (5) longos tempos de decantação e/ou filtração das partículas gelatinosas de hidróxidos de metais pesados, mesmo na presença de coagulantes e floculantes próprios e (6) aumento da alcalinidade do efluente (Pansini, 1996).

Dentre os métodos mais comuns para a remoção de metais pesados, a troca iônica é considerada atrativa por causa da sua relativa simplicidade de aplicação (Blanchard; Maunaye & Martin, 1984) e principalmente por permitir a recuperação das espécies removidas. Além disso, a substituição de íons é estequiométrica o que é muito útil quando a concentração de metal pesado não é constante ao longo do tempo (Pansini, 1996). As principais vantagens da troca iônica sobre a precipitação química são a recuperação do valor do metal, seletividade, volume menor de lodo produzido e alcance das rigorosas especificações de descarga (Ali & El-Bishtawi, 1997). A troca iônica é possível quando um material trocador tem uma alta seletividade pelo metal a ser removido e concentração de íons competitivos baixa (Ouki & Kavannagh, 1999).

Em certos casos resinas especiais podem ser fabricadas as quais têm uma alta seletividade por um metal pesado particular. O metal pode então ser recuperado por incineração da resina que o contém e, naturalmente, o custo de tal processo limita a aplicação somente para metais mais caros. Em muitos casos, entretanto, os metais pesados não têm valor suficiente para justificar o uso de trocadores especiais seletivos e eles não são

facilmente separados de outros metais por suas características químicas. Em tais casos um trocador de cátions seletivo tal como zeólitas naturais podem fornecer um meio econômico de remoção de metais pesados misturados em efluentes (Ouki & Kavannagh, 1997).

A zeólita carregada com chumbo pode ser disposta como um minério metálico em um fundidor ou como resíduo em aterro apropriado. Pode também ser regenerada por extração com solução de cloreto de sódio. A solução extraída de metais pesados pode ser separada por meio de reações de precipitação, o lodo de metal descartado, e a zeólita regenerada usada novamente (Groffman; Peterson & Brookins, 1992).

O padrão EPA (*Environmental Pollution Agency*) para água potável determina um máximo de chumbo de 0,05 ppm (mg/L). No Brasil, o órgão federal de meio ambiente (CONAMA), através da resolução nº 20, de 18 de junho de 1986, artigo 5º também determina para as águas doces de classe 2, (geralmente de onde provém a água potável consumida nas cidades) teores máximos de chumbo de 0,05 mg/L. O artigo 21 da mesma, determina que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que obedeçam ao valor máximo admissível de 0,5 mg Pb/L.

2.4.1 Troca iônica

O termo “adsorção” se relaciona com processos nos quais moléculas se acumulam na camada interfacial e dessorção denota o processo contrário. Se o processo de adsorção de uma ou várias espécies iônicas é acompanhado por simultânea dessorção de uma quantidade equivalente de espécies iônicas, este processo é considerado como uma troca iônica. Adsorção pode resultar de interações de van der Waals (adsorção física ou fisissorção) ou pode ter o caráter de um processo químico (adsorção química ou quimissorção). A quimissorção é um processo exotérmico que ocorre somente como uma monocamada e é irreversível. A fisissorção é acompanhada por um decréscimo na energia livre e entropia, sendo também um processo exotérmico, mas não ocorre somente em uma monocamada e é reversível (Dabrowski, 2001).

Na ocorrência mais simples de troca iônica duas fases são envolvidas, a sólida e a líquida, as quais competem mutuamente trocando dois íons. Troca iônica é geralmente uma

reação de equilíbrio, mas em alguns casos esta troca é praticamente irreversível. A transferência de íons de uma das fases para a outra é assunto da observância da eletroneutralidade e regulada pela concentração de íons em ambas as fases e pela seletividade, aqui referida como uma medida da preferência que o trocador exibe por um íon comparado com o outro. Este parâmetro é uma função tanto da energia de interação do retículo de íons como da energia de hidratação (interação íon-solução).

Nas zeólitas, a troca iônica surge da presença de cátions compensadores de carga na estrutura, localizados em disposição regular nos canais e cavidades, os quais constituem a rígida estrutura aniônica. Cátions são ligados na estrutura e nas moléculas de água, as quais normalmente preenchem os microporos da zeólita. Quando a zeólita toma contato com uma solução eletrolítica, os cátions zeolíticos podem ser removidos dos sítios e trocados por outros cátions da solução. Na estrutura da zeólita há geralmente vários sítios de cátions, os quais diferem entre si na posição, na estrutura e na energia de ligação, podendo afetar a extensão e a cinética da troca catiônica. Reações de troca incompletas podem ocorrer devido ao tamanho dos cátions, tanto no diâmetro quanto no volume, sendo incompatível com as dimensões do canal ou com o espaço disponível no sítio específico ou também pode ocorrer devido à incapacidade da carga negativa estrutural da zeólita acomodar um dado cátion (Dyer, 1988).

A maioria das operações de troca iônica, em laboratório ou em processos em escala piloto, é realizada sob condições dinâmicas em colunas. De acordo com este procedimento, leitos fixos de material de troca (neste caso, zeolítico granular) são atravessados com uma solução contendo o(s) cátion(s) a serem removidos e sua composição é alterada por troca iônica e por adsorção. Os dados dos ensaios de adsorção são coletados na forma de curvas de ruptura (*breakthrough curves*) nas quais a concentração de saída C (absoluta ou normalizada pela concentração de entrada C_0) do cátion a ser removido é descrita como uma função do volume efluente V (absoluto ou normalizado pelo volume do leito, V_b) ou como função do tempo. O tempo ou o volume em que os cátions da alimentação primeiro aparecem no efluente é chamado ponto de ruptura (*breakpoint*). Na prática, ponto de ruptura é definido como o tempo em que a concentração de saída C atinge uma porcentagem da concentração de entrada C_0 , por exemplo, 5%, a qual seria indesejada. Quando o trocador está saturado, a operação é interrompida e o trocador deve ser regenerado ou trocado por um novo.

A Figura 2.3 representa a curva de ruptura típica para um sistema com um único componente, a qual possui a forma da letra S. Pode-se observar nesta figura a representação do tempo de *breakpoint*, t_b , e o tempo estequiométrico, t^* , os quais representam o ponto relativo ao momento em que o leito de adsorvente começa a saturar e o momento em que a capacidade máxima do sistema é alcançada, respectivamente, (Tantet, 1993).

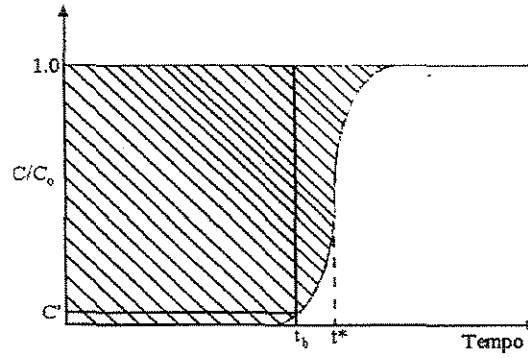


Figura 2.3. Modelo típico de uma curva de ruptura teórica

A área delimitada pelos dois eixos de coordenadas, o valor da concentração de entrada C_0 e a curva de ruptura, representam a massa total de cátion estocada no trocador. A partir disto, a capacidade total de troca, para o cátion em consideração pode ser avaliada pela Equação 2.1.

$$CEC = \frac{\int_0^{V_t} (C_0 - C) dV}{\rho_b L_b A_s} = \frac{\int_0^{V_t} (C_0 - C) dV}{m_s} \quad (2.1)$$

sendo que V_t é o volume efluente no qual a exaustão do leito ocorre, ρ_b é a densidade de empacotamento do leito, L_b é o comprimento do leito, A_s é a área transversal do leito, m_s é a massa do trocador. A Equação 2.1 pode também ser representada na forma da Equação 2.2 que será usada neste trabalho, expressando a quantidade removida, sendo W a vazão da solução com o metal de interesse.

$$Q = \frac{C_0 W}{m_s} \int_0^{V_t} (1 - C / C_0) dt \quad (2.2)$$

A área delimitada pelos dois eixos de coordenadas, o valor da concentração de entrada C_0 e o valor do volume V_B de ruptura (o volume de efluente no qual a concentração

de saída do cátion torna-se sensivelmente diferente de zero), representam a massa de cátion estocada no trocador, no ponto de ruptura. Desta quantidade, a capacidade de troca de trabalho para o cátion considerado, WEC, pode ser avaliada pela Equação 2.3:

$$WEC = \frac{\int_0^{V_B} (C_0 - C) dV}{\rho_b L_b A_s} = \frac{C_0 V_B}{m_s} \quad (2.3)$$

A eficiência da coluna E é definida como:

$$E = \frac{WEC}{CEC} \quad (2.4)$$

Segundo Pansini (1996), a avaliação de V_B e V_t da curva de ruptura experimental pode ser imprecisa. Esta dificuldade é superada considerando V_B o volume no qual a concentração de saída do cátion atinge 5% da concentração de entrada, e V_t o volume no qual a concentração do cátion efluente atinge 95% da concentração de entrada.

Informação qualitativa com relação à resistência a transferência de massa também pode ser obtida pela forma da curva de ruptura. Se a zona de transferência de massa é estreita, a curva de ruptura será mais inclinada, como pode ser observado pela Figura 2.4 a, enquanto que, se a zona de transferência de massa for mais ampla, a curva de ruptura será mais alongada como se observa pela Figura 2.4 b, (Tantet, 1993).

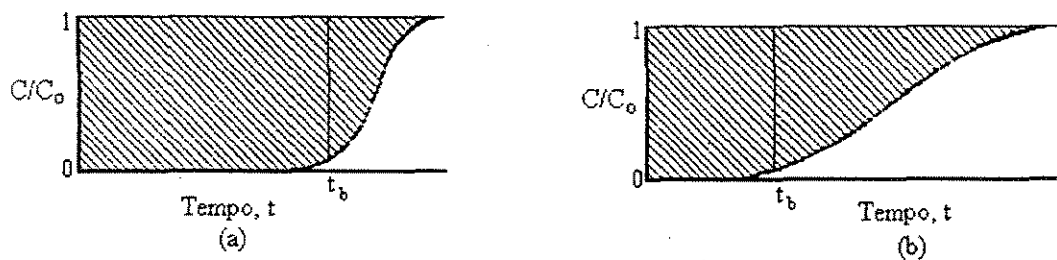


Figura 2.4. Curvas de ruptura para (a) zona de transferência de massa estreita e (b) zona de transferência de massa ampla

Operações de troca iônica em uma coluna ocorrem em uma porção particular do leito, chamada de zona de transferência de massa (MTZ). O comprimento do leito, sob

condições estáveis, é assumido ser dividido em três partes: (1) a zona de equilíbrio do leito (EBZ), onde o trocador, tendo praticamente exaurido sua capacidade de troca, está em equilíbrio com a solução influente; (2) o MTZ onde a troca está ocorrendo; e (3) a zona de leito não utilizada (UBZ) onde o trocador não sofreu a reação de troca. Ao longo do comprimento do leito a concentração de cátions a ser removido varia de acordo com um típico perfil de concentração o qual não varia em forma, mas somente em posição, deslocando-se ao longo do comprimento do leito.

A curva de ruptura e o ponto de ruptura dependem das propriedades do trocador iônico, da composição da solução alimentada e das condições de operação (Helfferich, 1995). A faixa do tamanho de grão e a densidade de empacotamento têm que assumir valores que permitam o sistema operar corretamente. Tamanho de grão muito pequeno e densidade de empacotamento elevada resultam em excessiva perda de carga, bem como tamanho de grão muito grande em conjunto com densidade de empacotamento muito baixa, resultam em caminhos preferenciais (Pansini, 1996).

Uma vez que o leito está exaurido, pode ser regenerado por eluição com uma solução de hidróxido de sódio concentrada (0,5-1 M). De fato, a forma sódica da zeólita parece ser a mais conveniente para operações de troca catiônica. Uma alta concentração é requerida tanto para reverter o equilíbrio de troca iônica, quanto para manter baixo o volume da solução regenerante. A área subentendida pela curva de concentração do cátion eluído como uma função do volume regenerante, representa a massa de cátion removida do leito, a qual no caso de completa regeneração, corresponde a massa total de cátion estocado no trocador. A completa regeneração, obviamente, parece praticamente impossível, e sua extensão é matéria de otimização da operação de troca catiônica. Uma alternativa para descarte do material zeolítico tóxico carregado com metal pode ser a sua mistura com o cimento Portland. Este deve passar pelo teste de lixiviação (*US Environmental Protection Agency* 1986), e não deve liberar concentrações de poluente acima do permitido por lei (Pansini, 1996).

2.4.2 Equilíbrio de troca iônica nas zeólitas

A reação de troca iônica pode ser escrita como, (Collela, 1996):



sendo que m e n são as valências dos cátions trocáveis M e N e os subscritos s e z denotam a fase solução e a fase zeólita, respectivamente.

Dados experimentais de equilíbrio, a uma dada temperatura e normalidade total constante em solução, são geralmente plotados para obter a isoterma de troca de cátion, uma curva que é a ferramenta conveniente para uma avaliação imediata da seletividade da zeólita por um cátion (M) sobre outro (N). Por convenção, a isoterma representa a fração equivalente do cátion de entrada, E_M , presente em equilíbrio na fase líquida, contra a fração equivalente $\bar{E}_M$ do mesmo cátion na zeólita. Entretanto, deve ser lembrado que, por definição, ambos, $E_M + E_N = 1$ e $\bar{E}_M + \bar{E}_N = 1$. É notável que dados de equilíbrio, e assim, o perfil da isoterma, no caso de troca de cátions uni-divalente, dependem não somente da temperatura, mas também da concentração total de íon na fase líquida.

O comportamento no equilíbrio é geralmente descrito em termos de isotermas de equilíbrio as quais dependem da temperatura do sistema, da concentração inicial total da solução em contato com o trocador e das características do sistema de troca iônica, tais como composição da solução, tipo de mineral e pH. Quatro tipos de perfis são usualmente observados para isotermas de troca iônica, como mostrado nas Figuras 2.5 e 2.6.

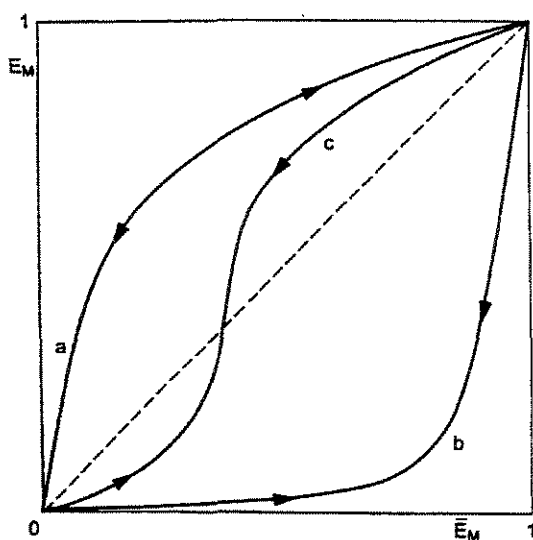


Figura 2.5. Isoterma não seletiva (a), seletiva (b), seletividade reversa (c)

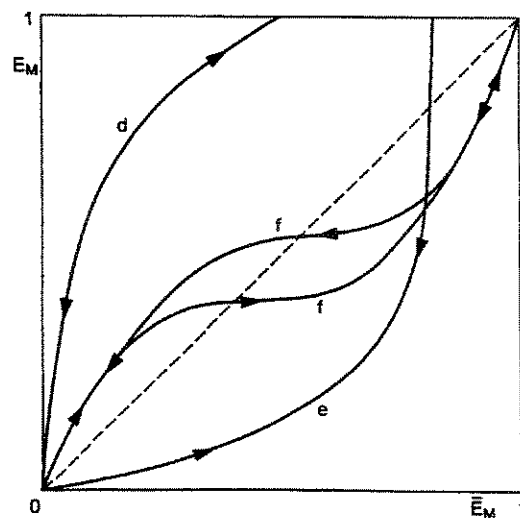


Figura 2.6. Isoterma não seletiva (d), seletiva (e) com limite para acomodar o íon M na estrutura, (f) separação de fases (histerese)

1. As curvas completamente acima (a) ou abaixo (b) da diagonal do diagrama, significam que a zeólita é não seletiva ou seletiva para o cátion de entrada M , respectivamente (Figura 2.5);
2. A curva (c) é sigmóide cruzando a diagonal em um ponto e indica uma seletividade reversa, como uma função de $\bar{E}_M$ (Figura 2.5);
3. A curva (d) mostra uma clara não seletividade ou seletividade (e) para o cátion M , mas a troca não é completa, isto é, somente uma fração da CEC é disponível para M (Figura 2.6);
4. A curva (f) apresenta uma fenda de histerese, o que representa que a uma dada faixa de $\bar{E}_M$ existem duas fases sólidas em equilíbrio com a solução (Figura 2.6).

Curvas do tipo 1 (curvas a, b) podem indicar que na estrutura da zeólita há somente um grupo de sítios, mas esta ocorrência é mais rara, e é evidenciada pela ausência de inflexões na isoterma, isto é, a curva experimental se aproxima de uma hipérbole retangular. Inflexões na isoterma, que podem ocorrer em curvas de qualquer tipo são uma indicação que na estrutura da zeólita existem dois ou mais grupos de sítios. Isotermas do tipo 3 (curvas d, e) mostram um limite evidente na ocupação de todos os sítios disponíveis para cátions. Isto pode ser devido à seleção de íons ou ao fenômeno de exclusão por volume. No caso 4 (curva f), a progressiva ocupação do cátion M na estrutura da zeólita resulta numa separação de fases dentro da faixa de composição correspondendo à fenda de histerese.

Quando a isoterma exibe um perfil côncavo (curvas b, e nas Figuras 2.5 e 2.6), a ocupação de cátions M na zeólita, vindos da solução, normalmente segue a isoterma de Langmuir, a qual numa expressão simplificada, válida particularmente quando M e N têm carga simples e a zeólita é não seletiva para N , pode ser escrita pela Equação 2.6.

$$Q_M = \frac{Q_{max} K_d C_M}{1 + K_d C_M} \quad (2.6)$$

sendo que Q_M é a quantidade de M^{n+} na fase sólida por unidade de massa da zeólita no equilíbrio (mg/g), Q_{max} é o máximo valor de Q_M relacionada à capacidade de adsorção, C_M é a concentração no equilíbrio de M^{n+} na solução, e K_d é a constante de Langmuir também

chamada de constante de distribuição, ou de afinidade da adsorção. Para aplicação conveniente dos dados experimentais, a Equação 2.6 pode ser escrita na forma linear, dada pela Equação 2.7.

$$\frac{1}{Q_M} = \frac{1}{K_d Q_{max} C_M} + \frac{1}{Q_{max}} \quad (2.7)$$

Plotando-se $1/Q_M$ versus $1/C_M$ pode-se obter Q_{max} , a qual é a máxima capacidade de carregamento do cátion M na zeólita.

O modelo de Langmuir é válido para monocamada de adsorção sobre a superfície, contendo um número finito de idênticos locais de adsorção. O modelo também assume energias de adsorção uniformes sobre a superfície e nenhuma transmigração de adsorbato no plano da superfície (Matheickal & Yu, 1996). A análise dos dados de equilíbrio de acordo com a equação de Langmuir é possível também quando os cátions M e N têm cargas desiguais e estão em competição um com o outro, isto é, a zeólita exibe comparável seletividade por ambos (Boyd; Schubert & Adamson, 1947).

Outro modelo que pode representar os dados de equilíbrio é o modelo de Freundlich, o qual é uma equação empírica baseada na distribuição heterogênea de sítios ativos sobre a superfície do adsorvente e, assim, a interação entre metais é reversível. A equação de Freundlich para sistemas de único componente é comumente representada pela Equação 2.8.

$$Q_{eq} = K_d C_{eq}^n \quad (2.8)$$

Esta equação não linear é linearizada, como mostra a Equação 2.9, para determinar as constantes individuais de Freundlich, a partir da inclinação n e do intercepto $\log K_d$ em $C_{eq} = 1$. A magnitude de K_d e n denota a facilidade de separação do metal a partir da água e o favorecimento da adsorção. O coeficiente linear da equação linearizada de Freundlich, K_d , é uma indicação da capacidade de adsorção do adsorvente, a inclinação n indica o efeito da concentração sobre a capacidade de adsorção, representando a intensidade da adsorção (Sag; Kaya & Kutzal, 2000).

$$\log Q_{eq} = \log K_d + n \log C_{eq} \quad (2.9)$$

Curvas côncavas (curvas b, e) são historicamente designadas como “favoráveis”, enquanto as convexas (curvas a, d) são designadas “desfavoráveis”. Porém, esboçando-se a concentração do cátion examinado na fase solução no eixo x, versus a concentração no sólido no eixo y, que é o mais usual (ao contrário das Figuras 2.5 e 2.6), equilíbrio favorável é evidenciado por uma curva convexa, quando os cátions são fortemente preferidos pelo trocador iônico e o processo de troca iônica é controlado por ambos, equilíbrio e fatores cinéticos. Ao contrário, quando a curva é côncava o equilíbrio é desfavorável e este tipo de curva implica que o equilíbrio impede o trocador iônico de tomar tantos cátions quanto sua capacidade permitiria. Nesse caso o equilíbrio é um fator controlador do processo em colunas de troca iônica (Perry & Green, 1984).

A troca iônica é o único processo no qual zeólitas naturais podem competir em termos de performance com as zeólitas sintéticas comerciais. Zeólitas naturais e sintéticas têm diferentes campos de aplicação como trocadores de cátions. Como já comentado, a seletividade das zeólitas por um dado cátion depende de sua força de campo aniônico (ou densidade de carga do retículo) e esta característica é determinada por sua vez, pela razão Si/Al. Isto significa que, pelo menos a princípio, zeólitas naturais são preferenciais em muitas aplicações específicas. A possível remoção dos efluentes de amônia, céσιο e muitos metais pesados, tais como chumbo, são bons exemplos desta especificidade mencionada (Collela, 1996).

2.5 Método de análise da concentração do metal na solução

Uma das técnicas de avaliação da concentração do metal nas soluções que vem sendo bastante utilizada é a Espectrofotometria de Absorção Atômica (AAS). A técnica consiste na combustão do material a ser analisado e na medição do comprimento de onda da luz emitida, assim o espectrômetro é capaz de classificar os diferentes tipos de concentração da solução. O seu princípio de funcionamento é baseado na lei de Beer em que a concentração é proporcional à absorbância ($C=kA$). Essa relação para baixas concentrações é linear e se torna não linear para concentrações mais altas.

Para o trecho linear há a necessidade de apenas uma concentração padrão, enquanto que, para o trecho não linear o número de padrões usados determinará a exatidão

da medição. No caso do chumbo, em concentrações inferiores a 20 mg/L essa relação é ainda linear. A Figura 2.7 ilustra o comportamento da absorbância de uma solução com presença de metal em função de sua concentração.

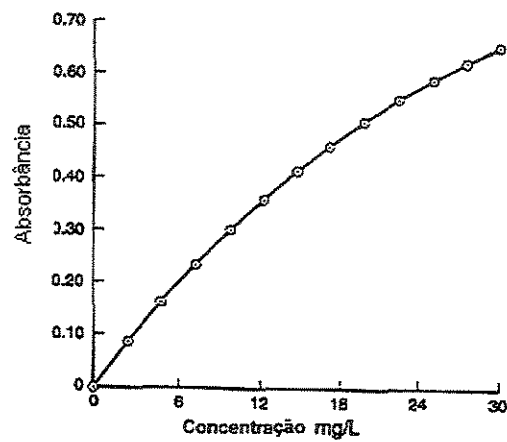


Figura 2.7. Curva padrão entre absorbância e concentração (mg/L) para um metal.

Adaptado de: Atomic Absorption Spectroscopy Perkin Elmer - Analytical Methods, 1996

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 Materiais e equipamentos

Como sólido adsorvente utilizou-se a zeólita natural Clinoptilolita, TSM 140, fornecida pela *Steelhead Specialty Minerals*, Spokane, Washington (EUA). A solução contendo o adsorbato foi preparado a partir do nitrato de chumbo $Pb(NO_3)_2$, Ecibra (Santo Amaro, SP), p.a com ajustes a valores desejados de pH utilizando ácido nítrico HNO_3 , Merck, (Darmstadt, Alemanha), p.a. ou hidróxido de sódio NaOH, Synth, (Diadema, SP), p.a. Todas as soluções foram preparadas em água ultra-pura (Elga 18,2 MΩ). Para os ensaios de dessorção foi utilizado cloreto de sódio NaCl, Synth, (Diadema, SP), p.a.

As análises de concentração de chumbo foram feitas em Espectrofotômetro de Absorção Atômica Perkin Elmer modelo Analyst 100. Nos ensaios em banho finito o banho termostático utilizado com agitação foi o “Shaker Bath”, da Lab Line. A coluna utilizada nos ensaios de leito fixo foi feita em acrílico com 13,3 cm de altura e 1,4 cm de diâmetro interno. A bomba peristáltica utilizada no sistema de leito fixo foi Masterflex L/S modelo número 7524-40. O pH das soluções foi controlado pelo pH-metro marca Quimis, com compensação automática de temperatura. Demais equipamentos de apoio utilizados: Erlenmeyers e balões volumétricos de plástico de 25, 50, 250 e 1000 mL, micropipeta volumétrica de 50 a 1000 μ L, balança analítica e cronômetro digital.

3.2 Caracterização do adsorvente

A zeólita natural clinoptilolita foi classificada pela série de peneiras *Tyler*. A fração de diâmetro de partícula (dp) entre $0,84 \leq dp \leq 0,50$ mm foi selecionada por ser a mais volumosa. Os diâmetros médios utilizados nos experimentos foram obtidos desta fração utilizando-se a Equação 3.1.

$$\overline{dp} = \frac{d_{superior} + d_{inferior}}{2} \quad (3.1)$$

Os diâmetros médios obtidos foram: 0,78 mm; 0,65 mm e 0,55 mm. Em seguida, cada fração de diâmetro médio foi lavada com água ultra-pura para a remoção de partículas de pó aderidas no material após a sua classificação e secada em balança termogravimétrica a 105°C, obtendo-se uma secagem completa em torno de 1 hora. O objetivo deste procedimento foi a liberação de impurezas dos poros para a adsorção.

Os dados físicos e químicos fornecidos pelo fabricante, para a zeólita clinoptilolita, estão apresentados nas Tabelas 3.1., 3.2. e 3.3.

TABELA 3.1. Caracterização física da zeólita clinoptilolita TSM 140

Densidade: 1,6 g/cm ³	Estabilidade ácida: pH 3-7
Diâmetro médio do poro: 4,0 Å	Estabilidade básica: pH 7-10
Porosidade: 15 %	Estabilidade térmica: 650 °C
Capacidade de troca de cátions (CEC): 1,8 meq/g	Área superficial específica: 40 m ² /g

TABELA 3.2. Composição química

SiO ₂	66,03%
Al ₂ O ₃	10,47%
CaO	1,55%
MgO	0,58%
TiO ₂	0,13%
Na ₂ O	3,25%
K ₂ O	1,81%
Fe ₂ O ₃	1,12%
MnO	0,027%

TABELA 3.3. Variedade de cátions trocáveis da zeólita clinoptilolita TSM 140

Rb ⁺	Li ⁺	K ⁺	Cs ⁺	NH ₄ ⁺
Na ⁺	Ag ⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺
Ba ²⁺	Sr ²⁺	Cu ²⁺	Ca ²⁺	Hg ²⁺
Mg ²⁺	Fe ³⁺	Co ³⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺

A seletividade dos cátions é função do tamanho hidratado do íon e da sua concentração relativa no meio.

3.3 Preparação das soluções

As soluções de chumbo foram preparadas a partir do sal de nitrato de chumbo $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$ em diferentes pH_s e concentrações. Na preparação das soluções usou-se água ultra-pura para minimizar a sua influência na análise espectrofotométrica. Para o ajuste do pH desejado utilizou-se solução de ácido nítrico $[\text{HNO}_3]$ 0,1M.

$$1000 \text{ ppm} = 1000 \text{ mg Pb} / \text{L} = 1 \text{ g Pb} / \text{L}$$

$$\begin{aligned} \text{Sabendo que: } & 1 \text{ mol Pb}(\text{NO}_3)_2 = 331,20 \text{ g} \\ & 1 \text{ mol Pb} = 207,20 \text{ g} \end{aligned}$$

Obteve-se a quantidade de sal necessário para obtenção de 1L de solução 1000 ppm:

$$\begin{aligned} 331,20 \text{ g} &\leftrightarrow 207,20 \text{ g} \\ \text{massa}_{\text{sal}} &\leftrightarrow 1 \text{ g Pb} \end{aligned} \Rightarrow \text{massa}_{\text{sal}} = 1,5985 \text{ g}$$

Para as concentrações menores, seguiu-se o mesmo procedimento. O sal de chumbo foi primeiramente secado em estufa para a pesagem exata de cada massa necessária para a preparação das soluções.

Como as soluções utilizadas possuíam concentrações iniciais superiores aos 20 mg/L, limite da faixa linear para a leitura do elemento chumbo no espectrofotômetro, para a análise das amostras foi necessário diluí-las com água ultra-pura em balão volumétrico, segundo fatores que proporcionassem valores dentro da faixa dos padrões adotados. As diluições seguiram a relação $C_1V_1 = C_2V_2$ em que C e V indicam as concentrações e respectivos volumes. Para as diluições das soluções a serem analisadas, os fatores da Tabela 3.4 foram adotados.

TABELA 3.4. Fatores de diluição usados nas respectivas concentrações

Concentração (mg/L)	Vol.solução (μL)	Balão p/ diluição (mL)	Fator de diluição
200	500	25	50
400	250	25	100
600	125	25	200
1000	250	25	100

3.4 Determinação da concentração de chumbo por Espectrofotometria de Absorção Atômica (AAS)

As soluções de chumbo e amostras retiradas nos experimentos foram analisadas quanto à sua concentração pelo Espectrofotômetro de Absorção Atômica Perkin Elmer (Analyst 100).

Para as análises realizadas dentro da faixa linear não haveria a necessidade de mais do que uma concentração padrão. No entanto, para minimizar desvios na preparação dos padrões, foram utilizados três padrões preparados a partir do padrão de chumbo Merck de 1000 mg/L. Para o banho finito os padrões utilizados foram 1, 3 e 5 mg/L. Para a coluna os padrões utilizados foram de 5, 10 e 15 mg/L para uma análise mais segura.

3.4.1 Determinação do limite de detecção do Espectrofotômetro de Absorção Atômica (AAS)

O limite de detecção do equipamento é definido como a mínima concentração que o mesmo pode distinguir de zero. Para a determinação do limite de detecção do AAS foi seguido o seguinte procedimento:

- foi definida uma concentração esperada, que seria a mínima detectável, no caso, foi escolhido 0,5 mg/L;
- a segunda concentração utilizada foi de 5 vezes a primeira, no caso, 2,5 mg/L;
- cada concentração foi lida 10 vezes e entre cada leitura mediu-se o branco, ou seja, a água ultra-pura;
- a média de duas leituras de branco tomadas imediatamente antes e depois de cada leitura de concentração foi subtraída da leitura de concentração em questão e este procedimento foi repetido para cada leitura;
- foi calculado a média e o desvio padrão do conjunto de leituras de cada concentração escolhida;
- com a razão das médias correspondendo à razão das concentrações preparadas, dentro do erro estatístico, calculou-se o limite de detecção pela Equação 3.2:

$$LD = \frac{Concentração \times (3 \times Desvio\ Padr\tilde{o})}{M\acute{e}dia} \quad (3.2)$$

- este procedimento foi repetido para as duas concentrações padrão escolhidas e o LD obtido foi a média dos dois resultados.

Seguindo-se o procedimento descrito, o LD encontrado para o espectrofotômetro de absorção atômica utilizado foi de 0,2437 mg Pb²⁺/L.

3.5 Desenvolvimento experimental

O desenvolvimento experimental foi feito em duas etapas. Inicialmente, foram realizados estudos do processo de remoção de chumbo em Banho Finito visando a obtenção de informações preliminares a serem utilizadas na segunda etapa deste trabalho, que foi desenvolvida em sistema de Leito Fixo.

3.5.1 Banho finito

3.5.1.1 Avaliação da adsorção de chumbo em banho finito – cinética de adsorção

Foram realizados ensaios cinéticos em banho finito termostatzado, à temperatura ambiente de aproximadamente 25°C, utilizando concentrações iniciais de chumbo de 200, 400 e 600 mg/L, nos pHs de 3, 4 e 5 e massa de zeólita de 1,0; 1,5 e 2,0 gramas, de diâmetro médio de 0,65 mm, combinando-se cada fator numa matriz de planejamento fatorial 2³ com ponto central, representada pela Tabela 3.5. Posteriormente, realizou-se o ensaio de isoterma de adsorção nas mesmas condições. A escolha das concentrações foi motivada pela pouca disponibilidade de dados na literatura em altas concentrações de metal e porque desejava-se encontrar a capacidade máxima de adsorção de chumbo pela zeólita investigada. Os pHs foram escolhidos de acordo com estudos de Ouki & Kavannagh (1999), Groofman *et al.* (1992) e Siqueira (2001) que utilizaram pH entre 3 e 5, e porque de acordo com Mier *et al.* (2001), o chumbo é mais efetivamente removido em pH abaixo de 6 e pode precipitar na forma de complexos metálicos em valores acima de 7.

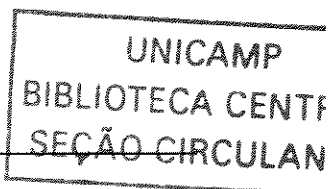


TABELA 3.5. Planejamento experimental 2³ para a adsorção de chumbo pela zeólita clinoptilolita em banho finito

VARIÁVEIS/NÍVEIS	(-1)	0	(+1)
Concentração Pb (mg/L)	200	400	600
Massa zeólita (g)	1	1,5	2
pH solução	3	4	5

Ensaio Cinéticos Nº	VARIÁVEIS		
	Concentração (mg/L)	Massa zeólita (g)	pH
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

Nos ensaios foram utilizados 4 frascos Erlenmeyers de 250 mL de plástico, submersos no banho com agitação de 300 rpm. Cada frasco continha 200 mL da solução de chumbo com pH e massa da zeólita conforme a Tabela 3.5. Todo o material utilizado nos experimentos foi de plástico, pois o vidro apresenta uma adsorção de chumbo da solução, ainda que baixa, na faixa de 3,3 % como avaliado em teste prévio e o plástico não.

Amostras de 1,0 mL foram coletadas em intervalos de tempo pré-definidos, com auxílio de uma micropipeta, sendo retiradas de cada frasco alternadamente, de forma a causar diminuição do volume total de cada frasco abaixo de 3% (um limite considerado aceitável é de até 6%), para isso foram preparados 4 frascos com o mesmo tipo de condição. As amostras foram então diluídas em balões volumétricos para serem analisadas em espectrofotômetro de absorção atômica dentro da faixa linear de análise do elemento em questão.

3.5.1.2 Isoterma de adsorção

Para a construção da isoterma de adsorção, foi escolhido, através das curvas, um tempo de equilíbrio comum a todas as cinéticas, no caso, escolheu-se o tempo de 4 horas, comportando uma faixa grande para a reação. Foram colocados 9 frascos Erlenmeyers com 200 mL de solução de chumbo cada, nas seguintes concentrações: 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 mg/L, em pH inicial fixo no valor de 5,0 e massa de zeólita clinoptilolita de 1,0 g de diâmetro médio 0,65 mm. O pH da isoterma foi escolhido baseado na melhor condição de cinética apresentada pelos ensaios.

3.5.2 Leito fixo

A segunda fase do trabalho foi o estudo do processo em coluna de leito fixo construída em acrílico nas dimensões de 13,3 cm de altura e 1,4 cm de diâmetro interno. As Figuras 3.1 e 3.2 representam o esquema e o sistema experimental utilizado.

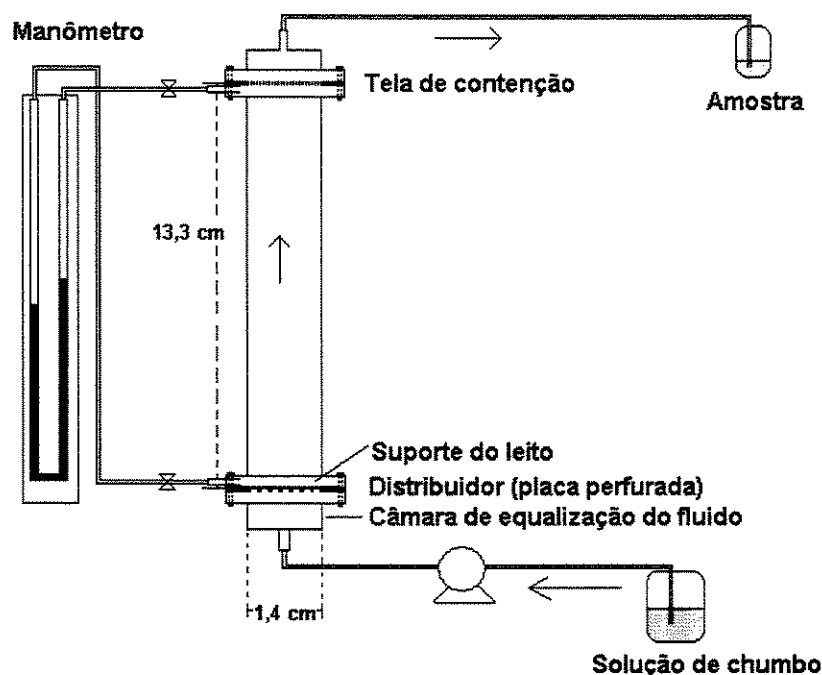


Figura 3.1. Esquema da coluna de leito fixo montado

Na operação do sistema, a solução aquosa de chumbo era bombeada para a coluna através de uma bomba peristáltica modelo Masterflex L/S 7524-40. Na parte inferior da

coluna existia uma placa distribuidora. No topo da coluna era feita a coleta de amostra, havendo uma tela de contenção na saída para evitar o arraste de material pela solução.

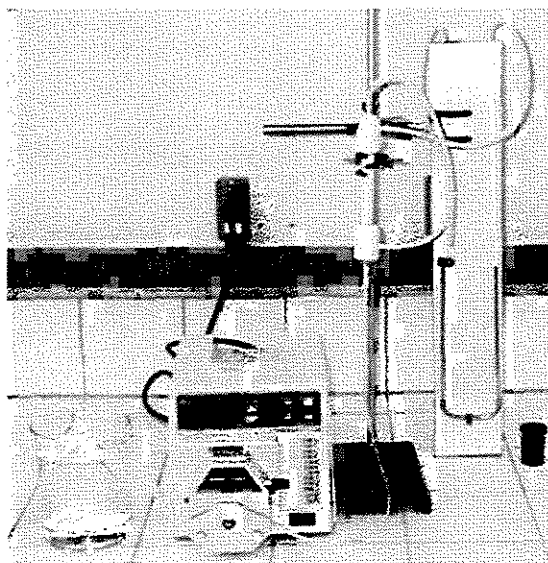


Figura 3.2. Fotografia do sistema utilizado para ensaios em leito fixo

As dimensões e o tipo da placa distribuidora estão mostrados na Figura 3.3. O distribuidor teve como finalidade garantir uma distribuição uniforme de solução de chumbo pelo leito fixo de zeólita. O diâmetro dos orifícios foi medido com o auxílio de um retroprojektor que ampliou-os para uma medição indireta por meio de um fator de conversão obtido a partir do diâmetro total do distribuidor. Área útil total obtida foi de 8,5%.

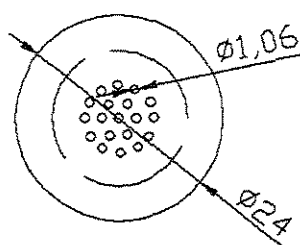


Figura 3.3. Placa distribuidora da coluna

3.5.2.1 Estudo da variação da pressão na coluna

A variação de pressão na coluna foi avaliada usando-se a coluna preenchida completamente com 18 gramas da zeólita clinoptilolita de diâmetro 0,65 mm e utilizando um manômetro diferencial de mercúrio conectado entre a entrada e a saída da coluna, como

mostrado na Figura 3.1. A zeólita foi percolada com água destilada. A vazão foi aumentada dentro da faixa permitida com o diâmetro de tubo utilizado pela bomba peristáltica, no caso, o diâmetro do tubo foi de 14 polegadas, permitindo vazões entre 2 e 140 mL/min. A vazão experimental foi também medida por meio da coleta de um determinado volume de água em balão volumétrico e o tempo cronometrado.

A Figura 3.4 representa a variação da pressão da coluna com zeólita clinoptilolita de diâmetro 0,65 mm em relação à vazão nominal da bomba e a correspondente medida experimentalmente.

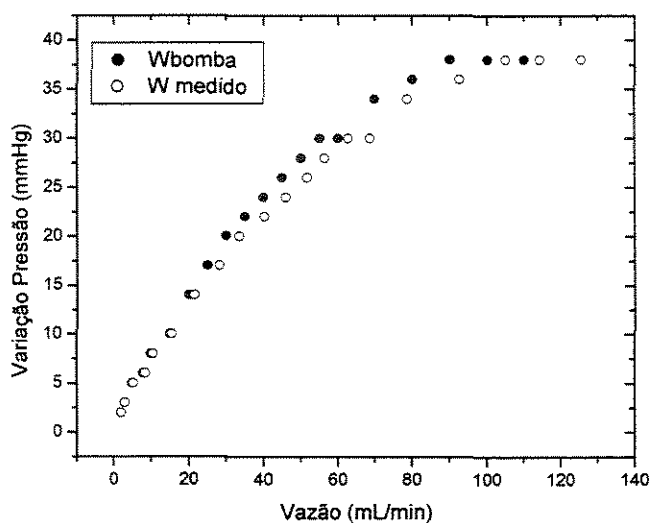


Figura 3.4. Variação da pressão na coluna de leito fixo de zeólita clinoptilolita de diâmetro médio 0,65 mm

O comportamento da queda de pressão nas diversas vazões avaliadas foi linear até aproximadamente 50 mL/min e depois aumentou não linearmente com o aumento da vazão. Enquanto a variação da pressão aumenta linearmente com a vazão, o leito é dito fixo, quando a variação de pressão torna-se não linear com o aumento de vazão, o leito entra na faixa de comportamento não darcyniano, que pode ser fluidizado ou outro tipo. Mantendo-se na faixa de vazão para leito seguindo o comportamento de Darcy, e fixo, definiu-se as vazões para estudo abaixo de 50 mL/min. Um experimento de adsorção fora da faixa de Darcy foi também realizado para avaliar se possui o mesmo comportamento da faixa darcyniana.

Para vazões até 20 mL/min, as diferenças percentuais entre a vazão da bomba e a medida foram menores que 10%. Para vazões acima de 20 mL/min as diferenças foram entre 10 e 15%.

3.5.2.2 Avaliação da adsorção de chumbo em leito fixo

Um planejamento experimental 2^2 , com 3 pontos centrais, (Tabela 3.6) foi utilizado para avaliar a adsorção de chumbo em leito fixo, utilizando as variáveis: vazão de alimentação da solução de chumbo de concentração fixa (1000 mg/L) e granulometria da zeólita clinoptilolita. As soluções de chumbo foram preparadas utilizando-se água ultra-pura e nitrato de chumbo.

TABELA 3.6. Planejamento experimental 2^2 para a adsorção de chumbo pela zeólita clinoptilolita em coluna de leito fixo

VARIÁVEIS/NÍVEIS	(-1)	0	(+1)
Vazão (mL/min)	10	30	50
Diâmetro médio da partícula (mm)	0,55	0,65	0,78

Ensaio Nº	VARIÁVEIS	
	Vazão (mL/min)	Diâmetro da partícula (mm)
1	-1	-1
2	+1	-1
3	-1	+1
4	+1	+1
5	0	0
6	0	0
7	0	0

O pH inicial foi ajustado para todos os experimentos em 3,0 com solução de ácido nítrico 1M. Neste planejamento, o pH e a concentração de chumbo não foram incluídos como variáveis porque através do planejamento experimental prévio em banho finito foi observado que máximas remoções eram obtidas com maiores concentrações (600 mg/L), e o pH mostrou-se irrelevante na adsorção. A massa de zeólita na coluna não foi variada, pois o objetivo era a determinação da adsorção em leito fixo, completamente empacotado, sendo a massa considerada aquela de empacotamento do leito, aproximadamente 18 g. O diâmetro

da partícula foi inserido como variável porque na prática os sólidos encontram-se em faixas variadas de diâmetro, sendo necessário reconhecer sua função na adsorção.

Amostras de solução de chumbo na saída da coluna, fluxo em sentido ascendente, foram coletadas em tempos pré-determinados segundo cada vazão utilizada. As amostras foram diluídas, quando necessário, para a análise da concentração final de chumbo em espectrofotômetro de absorção atômica.

3.5.2.3 Avaliação da adsorção de chumbo em alta vazão

A adsorção de chumbo em coluna de leito fixo, preenchida pela zeólita clinoptilolita foi avaliada também em vazão elevada, na região não darcyniana, para avaliar o comportamento da adsorção nesta condição. A vazão avaliada foi de 120 mL/min de solução de chumbo, de concentração 1000 mg/L e pH 3,0, como nos ensaios anteriores. O diâmetro da zeólita utilizado foi o mediano, 0,65 mm.

3.5.2.4 Avaliação da dessorção de chumbo

A dessorção de chumbo da zeólita foi realizada com dois objetivos: avaliar a possibilidade de recuperação do metal pesado adsorvido no sólido, evitando sua perda, e de reaproveitamento do sólido para posteriores adsorções.

A dessorção de chumbo da coluna de zeólita foi realizada pela eluição com solução de cloreto de sódio 1M na melhor vazão para a adsorção obtida pelo planejamento experimental. O pH da solução regenerante foi mantido no valor original da solução preparada, isto é, 7,0. Amostras foram coletadas na saída da coluna e avaliadas por AAS com relação à concentração de chumbo removida da zeólita.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Banho finito

4.1.1 Estudo da capacidade de adsorção de chumbo em banho finito

Com o objetivo de verificar o efeito das variáveis, concentração de chumbo, massa da zeólita e pH da solução inicial, um planejamento experimental fatorial 2^3 foi realizado. Os resultados encontrados estão apresentados na Tabela 4.1.

TABELA 4.1. Efeito do pH, concentração de chumbo e massa de zeólita sobre a capacidade de adsorção (Q) de chumbo em banho finito

VARIÁVEIS/NÍVEIS			(-1)	0	(+1)
Concentração Pb (mg/L)			200	400	600
Massa zeólita (g)			1	1,5	2
pH solução			3	4	5

ENSAIOS			VARIÁVEIS				RESPOSTAS	
Nº	C _{nominal} (mg/L)	C _{real} (mg/L)	Massa (g)	pH	R _{nominal} (mg/g)	R _{real} (mg/g)	Q [*] (mg/g)	% Remoção
1	200	209,00	1,0	3	40,00	41,80	40,10	95,93
2	600	524,00	1,0	3	120,00	104,80	78,00	74,43
3	200	201,30	2,0	3	20,00	20,13	20,13	100,00
4	600	594,00	2,0	3	60,00	59,40	58,40	98,32
5	200	206,50	1,0	5	40,00	41,30	41,30	100,00
6	600	632,00	1,0	5	120,00	126,40	84,00	66,46
7	200	183,00	2,0	5	20,00	18,30	18,30	100,00
8	600	601,00	2,0	5	60,00	60,10	58,70	97,67
9	400	380,00	1,5	4	53,33	50,67	50,67	100,00
10	400	406,00	1,5	4	53,33	54,13	53,33	98,52
11	400	401,00	1,5	4	53,33	53,47	52,30	97,76

*desvio padrão experimental estimado = $\pm 1,3412$ mg/g

A grandeza definida na Tabela 4.1 como R refere-se à quantidade potencial de chumbo disponível para a massa de zeólita em cada frasco Erlenmeyer do experimento. A razão R foi calculada com base na Equação 4.1.

$$R = \frac{C_0 * V}{m_s} \quad (4.1)$$

em que, R = quantidade potencial de chumbo disponível para a massa de zeólita (mg/g);

C_0 = Concentração inicial de Pb^{2+} na solução (mg/L);

V = Volume de solução no banho finito (L) = 0,200 L;

m_s = Massa de adsorvente seco alimentado (g).

A quantidade adsorvida (Q) para o banho finito foi calculada pela Equação 4.2.

$$Q = \frac{V(C_0 - C_i)}{m_s} \quad (4.2)$$

em que, Q = Capacidade de adsorção (mg Pb^{2+} /g adsorvente);

C_i = Concentração de Pb^{2+} no tempo 'i' (mg/L).

A % Remoção foi calculada com base na Equação 4.3.

$$\% \text{ Remoção} = \frac{Q}{R_{real}} \times 100 \quad (4.3)$$

em que, R_{real} = quantidade real de chumbo disponível para a massa de zeólita (mg/g).

As cinéticas de adsorção, obtidas em banho finito, são apresentadas na Figura 4.1, seguindo o planejamento experimental da Tabela 3.5. Os dados de concentração de chumbo remanescente em cada amostra, C_i , foram normalizados pela concentração inicial, C_0 , em cada caso. As cinéticas 9, 10 e 11 (estão representadas pela cinética média no ponto central, pois são uma triplicata do ponto médio, ou seja, o experimento cujos valores das variáveis situam-se no centro e equidistantes dos valores estudados. Com estes experimentos pode-se avaliar o erro experimental intrínseco (ou erro de observação) representado pelo desvio padrão dos resultados de Q das triplicatas no ponto central, que foi de 1,3412 mg Pb^{2+} /g para mais ou para menos. Assim, são equivalentes as respostas 1 e 5, com valores similares de porcentagem de remoção (ou também de capacidade de adsorção), o mesmo para os ensaios 3 e 7, e para os ensaios 4 e 8, todos os que possuíam

mesmos valores de R . Os ensaios 2 e 6 não podem ser considerados equivalentes dentro do erro experimental considerado, porém isto pode ser porque as concentrações iniciais preparadas, que deveriam ser de 600 mg/L, foram muito diferentes entre elas (18%).

Foi verificado que dentre as condições estudadas, as que apresentaram maior eficiência de remoção (% Remoção), aproximadamente 100%, foram as relativas aos ensaios 1, 3, 4, 5, 7 e 8 (valores de R entre 20 e 60 mg/g). As menores porcentagens de remoção, 74% e 66%, foram as dos ensaios 2 e 6 respectivamente, ambas com R de aproximadamente 120 mg/g. Entretanto, nestes dois ensaios foram obtidas as máximas capacidades de adsorção (Q) de 78 mg/g e 84 mg/g, respectivamente.

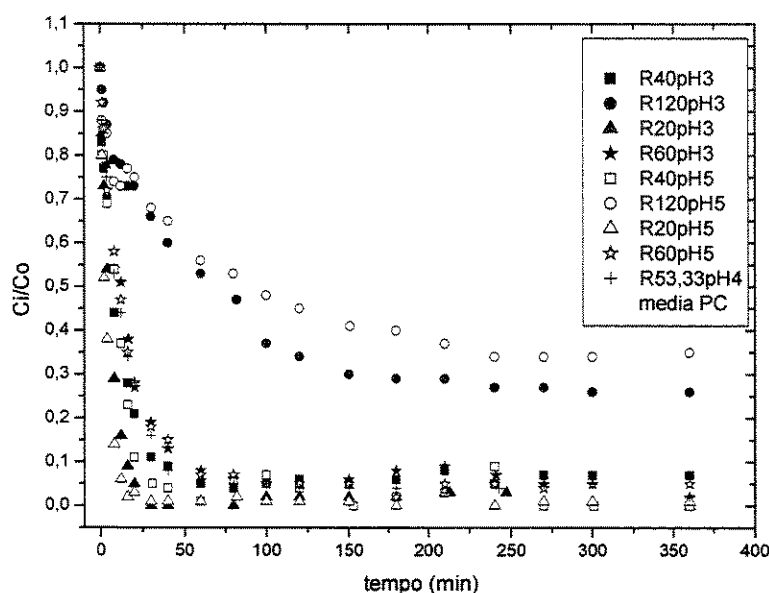


Figura 4.1. Estudo da cinética de adsorção de chumbo pela zeólita clinoptilolita a diversas concentrações iniciais

A Figura 4.2. descreve a capacidade de adsorção de íons Pb^{2+} por grama de zeólita em cada tempo amostrado, sendo Q (mg Pb^{2+} /g zeólita) a concentração na fase sólida. É evidente a dependência da capacidade de adsorção em relação à quantidade de chumbo disponível por massa de zeólita (R) e a pouca diferença entre pH 3 e 5 nas curvas. Considerando o erro experimental, as cinéticas 3 e 7, que possuíam o menor valor inicial de R , ou seja, 20 mg/g, atingiram a estabilização da adsorção em apenas 20 minutos, com a adsorção total do chumbo disponível. As cinéticas 1 e 5, com R de 40 mg/g atingiram total capacidade de troca em 30 minutos. Os pontos centrais, experimentos 9, 10 e 11, representados pela curva média no ponto central, atingiram sua máxima capacidade de

adsorção em 1 hora de ensaio. As cinéticas 4 e 8, ambas com R de 60 mg/g atingiram sua máxima capacidade de adsorção e estabilização em apenas 1 hora, tendo removido todo o chumbo disponível inicialmente. A capacidade máxima de adsorção (Q) somente não foi atingida nas cinéticas 2 e 6 que dispunham de R em torno de 120 mg/g, sendo a máxima capacidade de remoção atingida pela cinética 6 com 84 mg/g, com um leve favorecimento do pH 5 e ambas também exigiram maior tempo para estabilização da adsorção, 240 minutos (4 horas). Portanto, em no máximo 4 horas todas as condições cinéticas atingiram o equilíbrio, tempo que foi escolhido para determinação da isoterma de adsorção

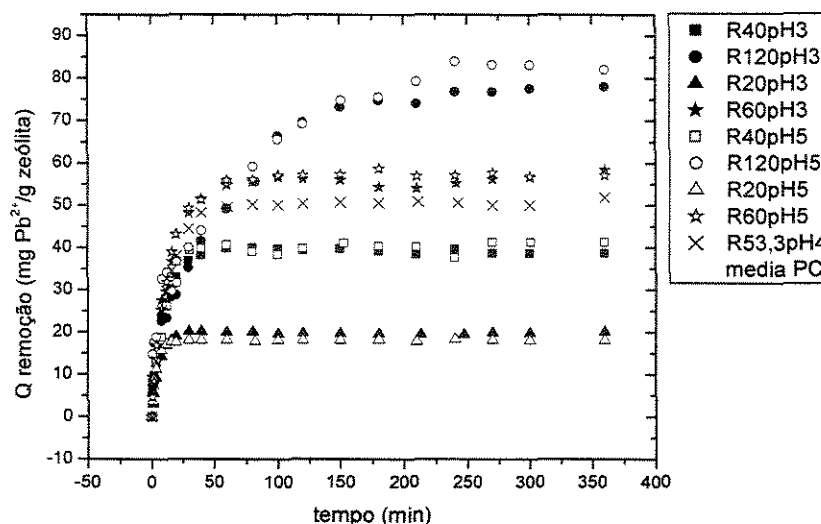


Figura 4.2. Capacidade de adsorção de chumbo pela zeólita clinoptilolita a diversas concentrações iniciais

4.1.2 Comportamento do pH na adsorção de chumbo em banho finito

A Figura 4.3 mostra o comportamento do pH em cada cinética avaliada, exceto para a cinética 6, a qual não teve dados de pH coletados. Pela Figura 4.3 nota-se um comportamento comum a todas as corridas de aumento do pH inicial com o andamento da reação de troca iônica. Nos experimentos com pH inicial igual a 3, ocorreu um aumento até aproximadamente 5. Nos experimentos com pH inicial igual a 5, o aumento chegou em cerca de 7. Também, para os experimentos com pH inicial igual a 4 verificou-se uma variação até próximo de 7. Para a maioria das zeólitas, não é permitido elevar o pH acima de 7, porém a amostra estudada de clinoptilolita, é estável até pH igual a 10.

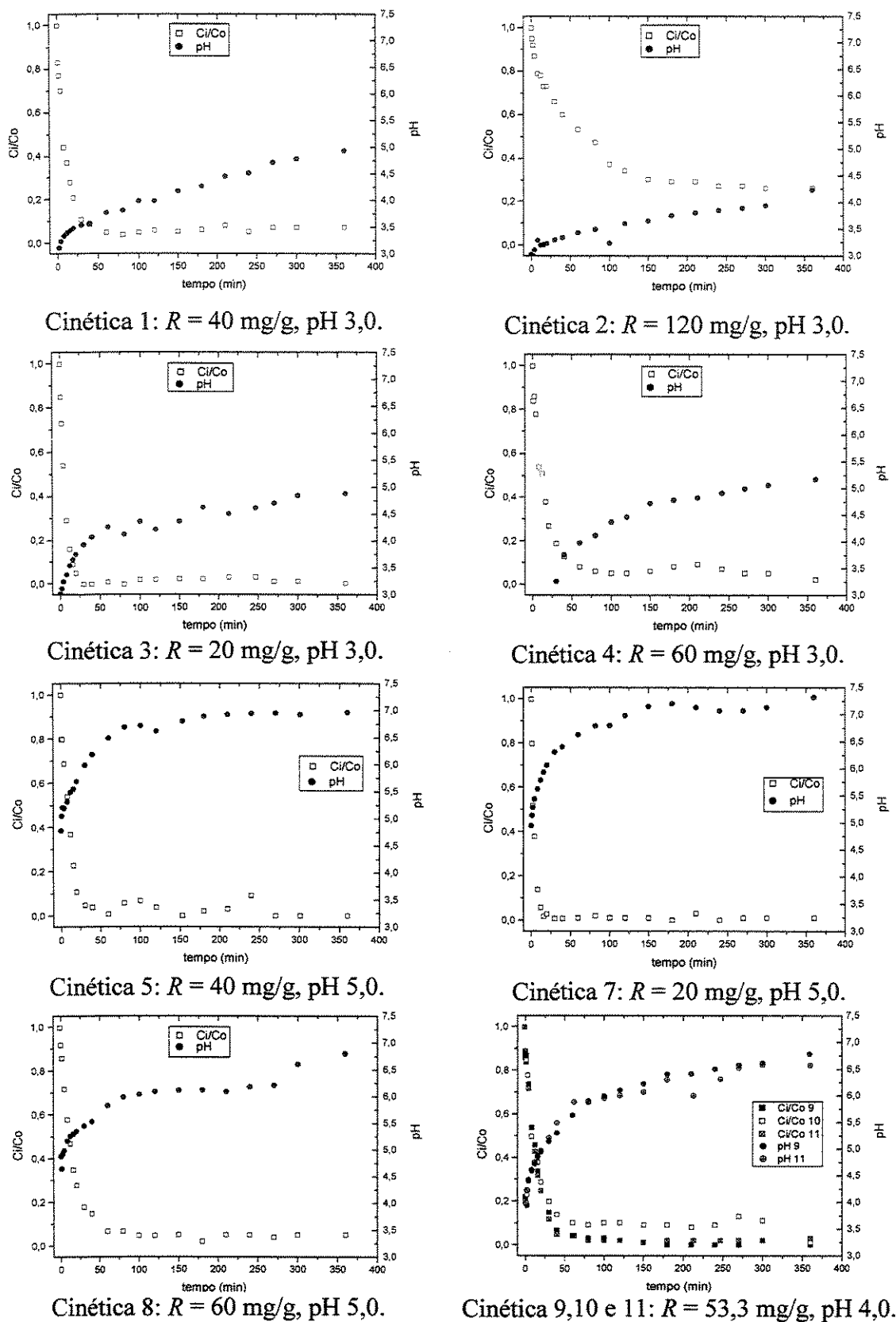


Figura 4.3. Comportamento do pH em cada cinética do banho finito para a zeólita clinoptilolita com solução de chumbo. Tempo total: 6 horas

Com maior massa de zeólita esperava-se um aumento do pH da solução devido à liberação de íons de metais alcalinos do mineral. Entretanto, esse aumento não deve atingir níveis que levem a ocorrência de precipitação química. O chumbo começa a precipitar como hidróxidos a partir de soluções diluídas em pH acima de 6,0 (Dean; Bosqui & Lanouette, 1972), além do problema de estabilidade da própria zeólita, por isso, se diz que zeólitas influenciam e são influenciadas pelo pH.

Ao contrário, a maior concentração inicial de chumbo deve causar diminuição do pH da solução. Então, a concentração da solução e a massa da zeólita têm efeitos contrários sobre o pH e, como não há dado de pH final na cinética 6, só pode ser avaliado o efeito geral sobre os primeiros 4 experimentos, que estão no mesmo pH. O aumento do pH com a maior massa somente foi observado comparando-se a cinética 4 com a 2 e não comparando a cinética 3 com 1. Já em relação à concentração inicial, a diminuição do pH foi vista comparando a cinética 1 com 2 e também no segundo bloco de pH, comparando-se 7 com 8, mas não comparando 4 com 3. Em relação à cinética 4 que possui ambas, aumento de concentração e de massa, a massa parece ter maior influência, pois o pH final aumentou.

O efeito da concentração inicial sobre o pH final da solução pode ser compreendido considerando as reações de hidrólise provocadas pelos íons chumbo, as espécies envolvidas em solução e suas concentrações no equilíbrio. As reações hidrolíticas de cátions metálicos divalentes podem ser representadas pela Equação geral 4.4.



Para o chumbo a Equação 4.4 torna-se a Equação 4.5, (Sadiq, 1992).



Esta equação indica que começando com uma alta concentração de íons metálicos resulta em uma alta concentração de equilíbrio do mesmo íon e, por conseguinte, uma alta concentração de íon hidrogênio (baixo pH) e vice versa (Ali & El-Bishtawi, 1997).

Para o chumbo, as espécies iônicas presentes na água conforme o pH são mostradas na Tabela 4.2, (Mier *et al.*, 2001).

TABELA 4.2. Diferenciação do íon de chumbo em água

pH	Espécies dominantes (>90%) (Segunda espécie dominante (<10%))
< 6	Pb^{2+} [PbHCO_3^+]
7	Pb^{2+} [PbCO_3]
8	PbCO_3 [PbOH^+]
10	Pb(OH)_2 [PbOH^+]
12	$[\text{Pb(OH)}_6]^{4-}$

FONTE: Baes & Mesmer, 1976.

De acordo com a Tabela 4.2, deve-se trabalhar com pH menores que 7 para evitar o problema da precipitação do chumbo em solução.

4.1.3 Estudo estatístico do planejamento experimental em banho finito

Os efeitos principais das variáveis, concentração de chumbo, massa de zeólita e pH da solução no processo de adsorção em banho finito, conforme planejamento descrito na Tabela 4.1, foram avaliados no software Statistica 5.1 e são apresentados na Tabela 4.3.

TABELA 4.3. Estimativa dos efeitos para o processo de adsorção de chumbo com zeólita clinoptilolita em banho finito com ponto central

FATOR	EFEITO	ERRO PADRÃO DO EFEITO	INTERVALO DE CONFIANÇA	
			- 95%	+ 95%
Média	50,46*	0,4044*	48,72*	52,20*
1. Concentração	39,85*	0,9484*	35,77*	43,93*
2. Massa	-22,00*	0,9484*	-26,08*	-17,92*
3. pH	1,45	0,9484	-2,63	5,53
4. Interação 1 com 2	-0,45	0,9484	-4,53	3,66
5. Interação 1 com 3	1,70	0,9484	-2,38	5,78
6. Interação 2 com 3	-2,15	0,9484	-6,23	1,93
7. Interação 1×2×3	-0,70	0,9484	-4,78	3,38

*Estatisticamente significativos.

O modelo de análise proposto pela técnica do planejamento fatorial segue uma distribuição normal, dentro de um intervalo de confiança de $\pm 95\%$. Quando ambos intervalos têm sinais iguais esses limites mostram que o fator em questão é estatisticamente significativo, isto é, há uma relação de proporcionalidade entre os resultados observados e os fatores em questão. Por outro lado, quando os limites do intervalo têm sinais opostos, há a probabilidade de que o verdadeiro valor do efeito seja zero, indicando que não há evidência para manter o fator em questão, sendo o fator dito não significativo, como o efeito do pH e das interações na Tabela 4.3. Os efeitos assinalados com (*) são estatisticamente significativos. Este fato pode ser melhor visualizado na Figura 4.4 que apresenta a relação destes efeitos, na qual os valores abaixo de 5% ($p=0,05$) não são significativos.

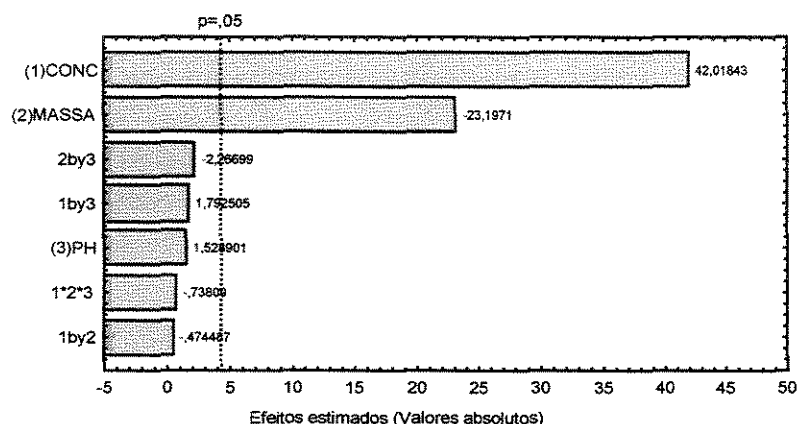


Figura 4.4. Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados das variáveis para o processo de adsorção de chumbo pela zeólita clinoptilolita em banho finito

Nota-se claramente na Figura 4.4, que a concentração e a massa foram as variáveis mais significativas. Baseado nos efeitos significativos apresentados foi proposto um modelo que relaciona a capacidade de adsorção da zeólita para chumbo com os fatores estudados. Nesse caso, obteve-se a Equação de ajuste 4.6.

$$Q = 50,46 + 19,93 \times \text{Concentração} - 11,00 \times \text{Massa} \quad (4.6)$$

$(\pm 0,4044)$ $(\pm 0,4742)$ $(\pm 0,4742)$

É importante observar que estes modelos utilizam valores codificados para as variáveis, ou seja, -1, 0 e 1 e que o modelo é válido somente para o intervalo de concentrações e massa estudado.

Para avaliar a confiabilidade do modelo proposto, pode-se observar na Figura 4.5, a relação entre o valor predito pelo modelo e o valor observado experimentalmente para Q.

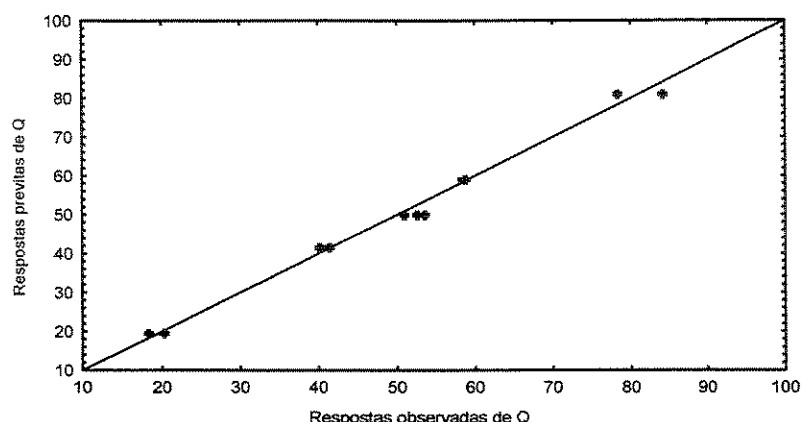


Figura 4.5. Relação entre as respostas previstas pelo modelo e as respostas observadas para o processo de adsorção em banho finito

A avaliação dos resíduos deixados pelo modelo é fundamental na avaliação do ajuste de qualquer modelo. Um modelo que apresente resíduos consideráveis é um modelo ruim, o modelo ideal não deixaria resíduos e todas as suas previsões coincidiriam com os resultados observados (Barros Neto; Scarminio & Bruns, 2001). A reta de coeficiente angular unitário da Figura 4.5 representa a igualdade entre os valores, e os pontos assinalados correspondem aos valores observados experimentalmente. A pouca dispersão, ou seja, R^2 de 0,99, em torno da reta indica a confiabilidade do modelo. Porém, conclusões sobre a validade do modelo só podem ser consideradas analisando-se a variância dos resultados, conforme mostrado na Tabela 4.4.

TABELA 4.4. Análise da variância (ANOVA) dos ensaios com ponto central

FONTE DE VARIAÇÃO	SOMA QUADRÁTICA (SQ)	GRAUS DE LIBERDADE (GL)	MÉDIA QUADRÁTICA (MQ)	F _{CALCULADO}
Regressão (R)	4144,04	2	2072,02	470,14
Resíduos (r)	35,26	8	4,41	
Falta de Ajuste (Faj)	31,66	6	5,28	2,93
Erro Puro (EP)	3,60	2	1,80	
TOTAL (T)	4179,30	10		

% Variação explicada: $SQ_R/SQ_T = 99,2\%$

% Máxima de variação explicável: $(SQ_T - SQ_{EP})/SQ_T = 99,9\%$

A Figura 4.6 indica o caminho para a máxima capacidade de adsorção de chumbo pela zeólita, Q, na direção de maiores valores de concentração de chumbo e menores massas de zeólita. Pelos indícios do processo em banho finito, decidiu-se buscar maiores capacidades de remoção através dos experimentos em leito fixo, utilizando maiores concentrações e o pH inicial mais baixo o possível, já que ele não é significativo na adsorção, mas deve ser mantido em nível baixo para não causar precipitação do chumbo.

4.1.4 Isoterma de adsorção

A Tabela 4.5 representa os resultados obtidos para a isoterma de adsorção realizada em duplicata, onde C_0 representa a concentração inicial de chumbo medida, C_{eq} (mg/L) representa a concentração de equilíbrio de chumbo na fase líquida e Q (mg/g) a capacidade de adsorção de chumbo, ou seja, a concentração de chumbo na fase sólida. A partir destes resultados foi traçada a isoterma de adsorção, Figura 4.7, para massa de zeólita de 1,0 g e pH de 5,0; visto ser esta a melhor condição do processo desenvolvido em banho finito.

TABELA 4.5. Concentrações de equilíbrio e capacidade de adsorção de chumbo obtidas com a isoterma de adsorção de chumbo pela zeólita clinoptilolita

$C_{0_nominal}$ (mg/L)	pH inicial	C_{0_real} (mg/L)	C_{eq} (mg/L)	Q (mgPb/gzeo)	pH final
200	4,87	197,5	1,4	39,7	6,87
300	4,82	305,0	3,5	59,3	6,38
400	4,83	396,0	11,6	77,7	6,01
500	4,95	497,7	56,6	88,7	5,71
600	4,92	597,3	134,5	93,1	5,48
700	4,85	694,0	229,5	94,1	5,35
800	4,80	792,0	325,0	95,0	5,26
900	4,75	896,0	404,0	99,2	5,24
1000	4,80	998,8	498,1	100,4	5,24

Pela Tabela 4.4 (ANOVA) foi possível realizar o teste F. Se o $F_{\text{calculado}}$ para a falta de ajuste for menor que o F_{tabelado} a 95% de confiança, o modelo não apresenta falta de ajuste. Buscando-se numa tabela de distribuição estatística o valor de F com 6 graus de liberdade devido à falta de ajuste e 2 graus de liberdade devido ao erro puro, $F_{95\%, 6, 2}$, encontrou-se o valor 19,33, que é 6,6 vezes maior que o calculado, levando à conclusão que o modelo não apresenta falta de ajuste aos dados experimentais.

Outro teste F que deve ser feito é se a regressão é um parâmetro importante. Comparando-se o F calculado pela média quadrática da regressão em relação à média quadrática dos resíduos, com o F_{tabelado} com 2 graus de liberdade para a regressão e 8 graus de liberdade para os resíduos, $F_{95\%, 2, 8}$ encontrou-se o valor de 4,46 que, sendo 105 vezes menor que o $F_{\text{calculado}}$, indica que a regressão é altamente significativa e preditiva. Finalmente, pode-se dizer que o modelo da Equação 4.6 fornecido pelo planejamento fatorial e análise de superfície de resposta para o processo estudado mostrou-se significativo e ajusta bem os valores experimentais.

A Figura 4.6 apresenta a superfície de resposta (a) e as curvas de nível (b) correspondentes obtidas para o planejamento da Tabela 4.1, relacionando as variáveis com a resposta obtida, nos níveis, inferior e superior.

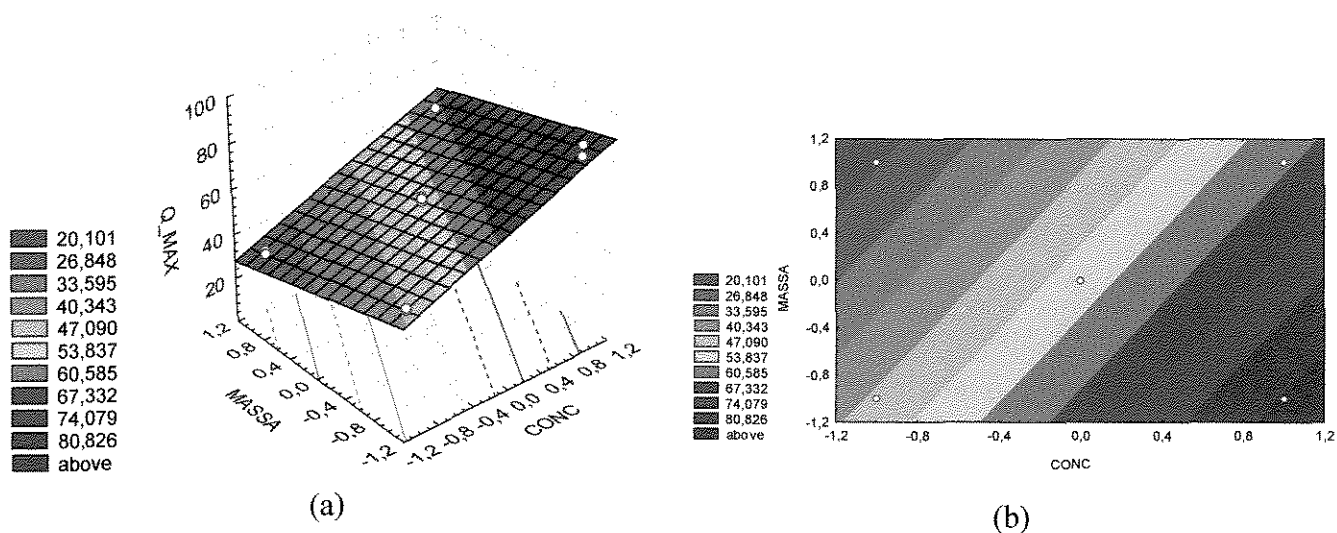


Figura 4.6. Superfícies de resposta (a) e curvas de nível (b) para o processo de adsorção de chumbo pela zeólita clinoptilolita em banho finito

A Figura 4.7 apresenta a isoterma de adsorção obtida para remoção de chumbo pela clinoptilolita.

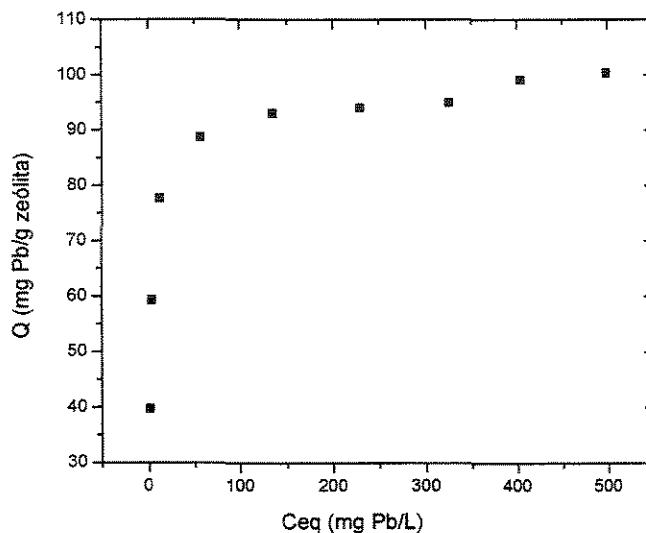


Figura 4.7. Isotherma de adsorção de chumbo pela zeólita clinoptilolita, massa de 1,0 g de zeólita e pH da solução 5,0

O formato da curva de isoterma de adsorção da Figura 4.7 evidencia que a zeólita é favorável e seletiva para o cátion adsorvido Pb^{2+} , de acordo com a Figura 2.1, curva b (os eixos de fase líquida e fase sólida estão invertidos em relação aos aqui mostrados).

A isoterma da Figura 4.7 foi ajustada pelos modelos de Langmuir e de Freundlich, respectivamente, as Equações 2.6 e 2.8, e seus modelos linearizados, respectivamente, Equações 2.7 e 2.9.

$$Q_M = \frac{Q_{max} K_d C_M}{1 + K_d C_M} \quad (2.6)$$

$$\frac{1}{Q_M} = \frac{1}{K_d Q_{max} C_M} + \frac{1}{Q_{max}} \quad (2.7)$$

$$Q_{eq} = K_d C_{eq}^n \quad (2.8)$$

$$\log Q_{eq} = \log K_d + n \log C_{eq} \quad (2.9)$$

As Figuras 4.8 e 4.9 representam a linearização pelos dois modelos, Langmuir e Freundlich, respectivamente.

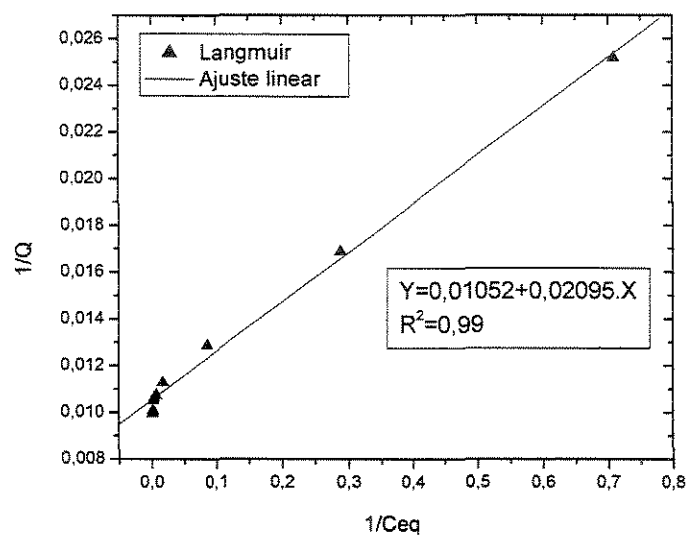


Figura 4.8. Linearização da isoterma de adsorção de chumbo pela zeólita clinoptilolita segundo o modelo de Langmuir

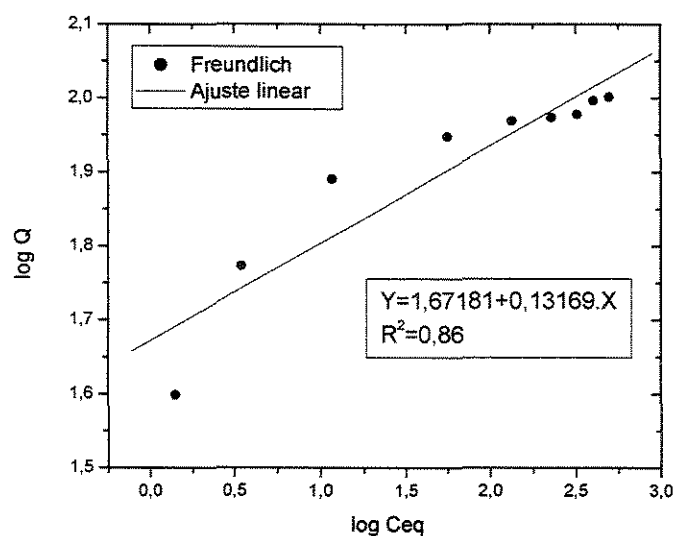


Figura 4.9. Linearização da isoterma de adsorção de chumbo pela zeólita clinoptilolita segundo o modelo de Freundlich

As equações lineares fornecidas pelas linearizações, no formato $Y = A + B.X$, estão mostrados em cada gráfico, bem como o coeficiente de correlação R^2 . Destas

equações pode-se calcular os coeficientes dos modelos de Langmuir e de Freundlich. Pela linearização da isoterma segundo o modelo de Langmuir, Equação 2.7, obteve-se a capacidade de remoção máxima, Q_{max} , de 95,1 mg Pb/g zeólita (ou 0,5 mmol Pb/g, ou 47,5 mEq Pb/g) e o coeficiente de dissociação, K_d , de 0,50.

Pela linearização da isoterma segundo o modelo de Freundlich, Equação 2.9, obteve-se n igual a 0,1317 e o coeficiente de dissociação, K_d , de 46,97.

Pela análise dos coeficientes de correlação, R^2 , conclui-se que a isoterma de Langmuir apresenta-se mais adequada à reação de adsorção de chumbo pela clinoptilolita, pois obteve um coeficiente maior que o de Freundlich. A Tabela 4.6 apresenta todos os resultados das linearizações da isoterma por ambos modelos.

TABELA 4.6. Coeficientes obtidos nas linearizações da isoterma de adsorção de Pb^{2+} e comparação com dados da literatura

Langmuir	Este trabalho	Cincotti <i>et al.</i> , 2001		
		^a C. N. 20%	C. N. 50%	^b C. Na 50%
K_d	0,50	0,08	0,09	0,14
Q_{max} (mg/g)	95,1	16,75	32,65	64,52
R^2 (%)	99	94	99	99,5
Freundlich				
K_d	46,97			
n	0,1317			
R^2 (%)	86			

^aC. N. 20% = Clinoptilolita natural com 20% em peso de clinoptilolita;

^bC. Na 50% = Clinoptilolita sódica com 50% em peso de clinoptilolita.

Como a isoterma da Figura 4.7 exhibe um perfil convexo, ela segue a isoterma de Langmuir, admitindo-se que a adsorção se dê sobre a superfície do material, contendo um número finito de idênticos locais de adsorção, e ainda, energias de adsorção uniformes sobre a superfície e nenhuma transmigração de chumbo no plano da superfície como foi revisado no Capítulo 2.

Em suma, a remoção no equilíbrio dos íons chumbo pela zeólita investigada pode ser representada pelas Equações empíricas, 4.7 e 4.8.

$$Q_{eq} = \frac{95,1 \times 0,50 \times C_{eq}}{(1 + 0,50 \times C_{eq})} \quad (4.7)$$

$$Q_{eq} = 46,97 \times C_{eq}^{0.1317} \quad (4.8)$$

Utilizando-se as Equações 4.7 e 4.8, para reprodução dos dados experimentais, a Figura 4.10 mostra a predição da isoterma pelos modelos de Langmuir (a) e de Freundlich (b), respectivamente. Assim, a isoterma de Langmuir é selecionada por proporcionar maior precisão no ajuste dos dados.

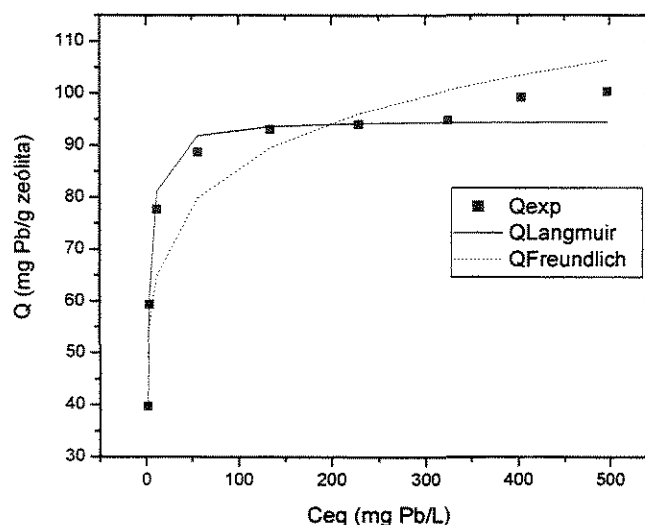


Figura 4.10. Dados experimentais da isoterma modelados por Langmuir e Freundlich

4.2 Leito fixo

4.2.1 Avaliação da adsorção de chumbo em leito fixo

Com o objetivo de verificar o efeito das variáveis, vazão da solução de chumbo e diâmetro da zeólita clinoptilolita, um planejamento experimental fatorial 2^2 foi realizado. Os efeitos destas variáveis estão apresentados na Tabela 4.7.

Inicialmente, devido aos resultados do banho finito terem indicado maior capacidade de remoção usando-se 600 mg/L de chumbo e um leve favorecimento em pH 5, foi feito um experimento em leito fixo usando-se estas condições. Entretanto, nestas condições, o pH das primeiras amostras na saída da coluna atingiram valores acima de 8,

além de ter alcançado total remoção utilizando-se somente 1 litro de solução. Assim, foi necessário aumentar a concentração da solução inicial para 1000 mg/L e baixar o pH para 3 e realizar o planejamento experimental mostrado na Tabela 3.6. A resposta obtida para este planejamento é mostrada na Tabela 4.7.

TABELA 4.7. Capacidades de adsorção de chumbo pela zeólita clinoptilolita em coluna de leito fixo a diversas vazões de solução e diâmetros de zeólita

VARIÁVEIS/NÍVEIS	(-1)	0	(+1)
Vazão (mL/min)	10	30	50
Diâmetro da partícula (mm)	0,55	0,65	0,78

ENSAIOS		FATORES		RESPOSTA	
Nº	Vazão (mL/min)	Diâmetro zeólita (mm)	R _{real} (mg/g)	Q* (mg Pb/g zeo)	% Remoção
1	10	0,55	259,77	94,78	36,49
2	50	0,55	284,66	76,61	26,91
3	10	0,78	281,39	99,33	35,30
4	50	0,78	283,81	71,98	25,36
5	30	0,65	286,65	91,97	32,08
6	30	0,65	276,78	87,73	31,70
7	30	0,65	279,57	91,99	32,90

*desvio padrão experimental estimado = ±2,4538 mg/g

A quantidade adsorvida (Q) em leito fixo é calculada pela Equação 4.9.

$$Q = \frac{C_0 W}{m_s} \int_0^t (1 - C / C_0) dt \quad (4.9)$$

em que, W = vazão da solução no leito (L/min);

t = tempo (min).

A Figura 4.11 apresenta as curvas de ruptura determinadas para cada condição do processo. Para todos os experimentos foram utilizados 5 litros de solução de chumbo de concentração 1000 mg/L e pH 3,0. Os tempos de coleta das amostras foram ajustados conforme cada vazão para a obtenção da curva completa em cada caso.

Considerando o desvio padrão experimental de 2,4538 mg Pb²⁺/g zeólita para mais ou para menos, obtido através da triplicata no ponto central, a capacidade de adsorção obtida pelas curvas 1 e 3 é pode ser considerada a mesma, o mesmo é verificado comparando as curvas 2 e 4. Como as curvas 1 e 3 possuem a mesma vazão, diferindo somente no diâmetro da zeólita utilizado, o mesmo ocorrendo com as curvas 2 e 4, verifica-se que somente a vazão influenciou no processo e o diâmetro da partícula não, dentro da faixa granulométrica estudada. Sendo que vazões menores favorecem a capacidade de adsorção.

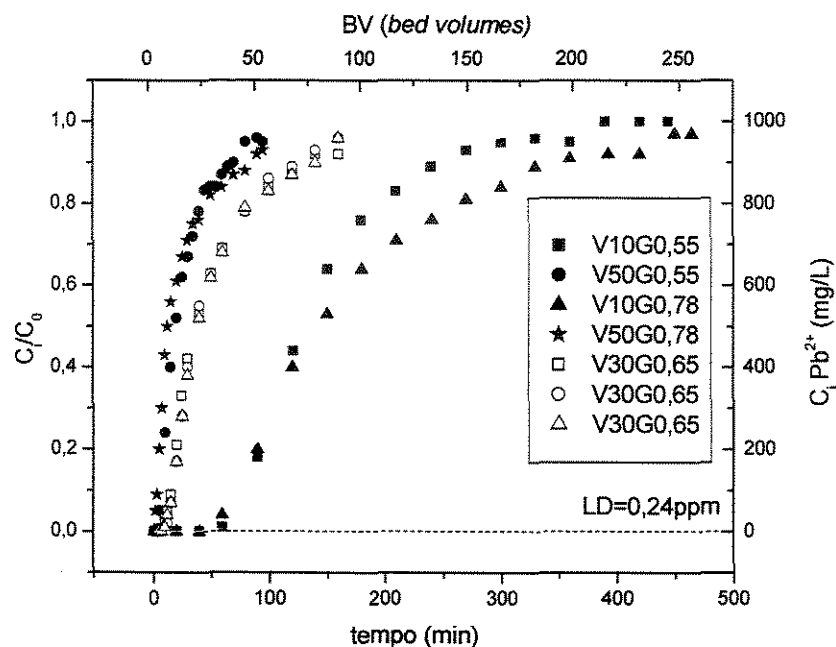


Figura 4.11. Curvas de ruptura para a remoção de chumbo em coluna de leito fixo utilizando a zeólita clinoptilolita

Pela análise da Figura 4.11 conclui-se que o ponto de ruptura do leito ocorre para as curvas 1 e 3 (V10G0,55 e V10G0,78, respectivamente), que possuem a menor vazão (10 mL/min), em aproximadamente 60 minutos. Para as curvas 2 e 4 (V50G0,55 e V50G0,78, respectivamente), de maior vazão (50 mL/min), a ruptura ocorreu em aproximadamente 5 minutos apenas, como era esperado devido à alta vazão. As curvas 5, 6 e 7 (V30G0,65) correspondem aos pontos centrais, com vazão menor que a máxima estudada, e mostram um ponto de ruptura em tempo maior que o anterior, de 12 minutos.

Os resultados de ponto de ruptura considerando a ruptura quando $C_t/C_0 = 5\%$ estão resumidos na Tabela 4.8.

TABELA 4.8. Tempo, volume de solução e volume de leite no ponto de ruptura, tomado em $C_i/C_0 = 5\%$, para a remoção de chumbo pela zeólita clinoptilolita em leite fixo

Ensaio	Vazão (mL/min)	Diâmetro (mm)	$t_{ruptura}$ (min)	$V_{ruptura}$ (mL)	$BV_{ruptura}$
1	10	0,55	60+ ^a	672	32,8
2	50	0,55	5	250	12,2
3	10	0,78	60	600	29,3
4	50	0,78	2	106	5,2
5	30	0,65	12	360	17,6
6	30	0,65	12	360	17,6
7	30	0,65	12	360	17,6

^aRuptura em pouco mais de 60 min

Na Tabela 4.9 encontram-se os valores de WEC (capacidade de trabalho da coluna) e E (eficiência do leite) como definidas pelas Equações 2.3 e 2.4.

TABELA 4.9. Capacidade de trabalho (WEC) e eficiência do leite (E)

Ensaio	$Q_{max} = CEC$ (mg/g)	$V_{ruptura}$ (L)	C_0 (mg/L)	m_s (g)	WEC (mg/g)	E (%)
1	94,78	0,672	914,40	17,6	34,9	36,8
2	76,61	0,250	1002,00	17,6	14,2	18,6
3	99,33	0,600	1013,00	18,0	33,8	34,0
4	71,98	0,106	999,00	17,6	6,0	8,4
5	91,97	0,360	1009,00	17,6	20,6	22,4
6	87,73	0,360	1013,00	18,3	19,9	22,7
7	91,99	0,360	1034,40	18,5	20,1	21,9

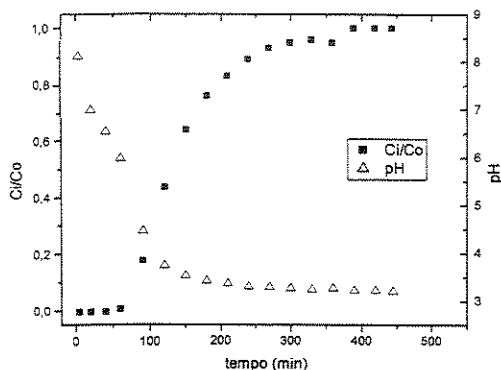
Segundo a Tabela 4.9, o ensaio que apresentou a maior eficiência de leite foi o primeiro, mas este não foi o que apresentou a máxima capacidade de adsorção, isto devido diferenças sutis na concentração inicial e na massa de zeólita em cada ensaio. De qualquer forma, os ensaios que apresentaram maior capacidade de remoção e eficiência de leite foram o 1 e o 3, ambos com 10 mL/min de vazão, com pouca diferença na capacidade de adsorção e na eficiência do leite em relação ao diferente diâmetro de cada ensaio.

Com relação à transferência de massa de chumbo da solução para os poros da zeólita, como foi revisado no Capítulo 2, o formato das curvas de ruptura pode fornecer uma informação qualitativa. No caso das curvas de rupturas 1 a 7 observa-se um formato da

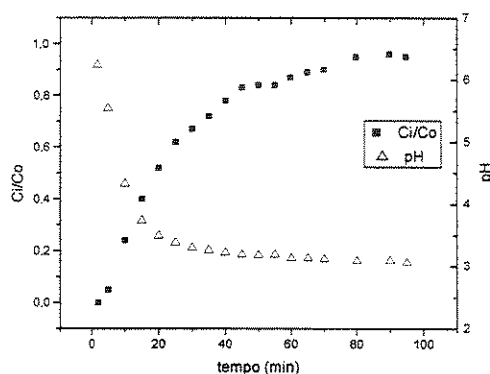
curva em *S* mais alongado, como se observa pela Figura 2.4 b, indicando uma zona de transferência de massa mais ampla e, portanto, pouca resistência à transferência de massa.

4.2.2 Efeito do pH sobre a remoção de chumbo em leito fixo

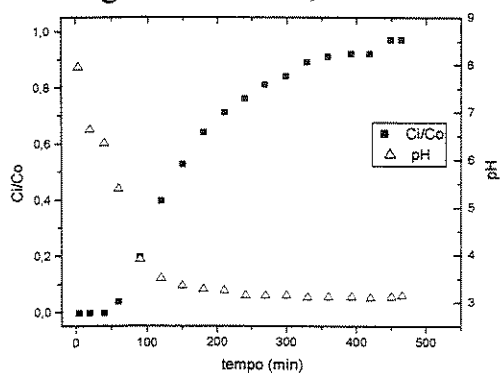
A Figura 4.12 apresenta a variação do pH e da concentração medidos na saída do leito.



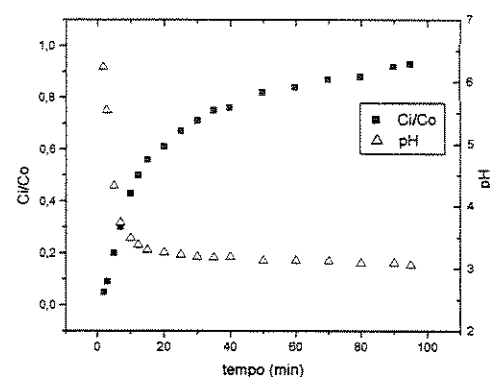
Curva de ruptura 1: Vazão 10 mL/min e granulometria 0,55 mm



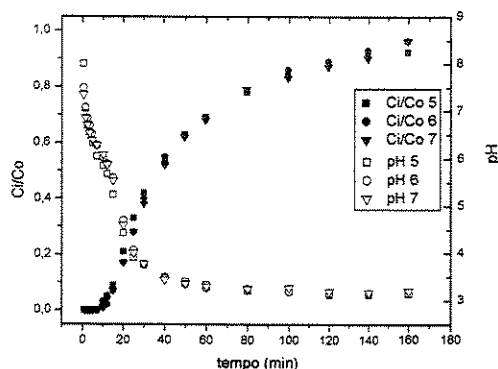
Curva de ruptura 2: Vazão 50 mL/min e granulometria 0,55 mm



Curva de ruptura 3: Vazão 10 mL/min e granulometria 0,78 mm



Curva de ruptura 4: Vazão 50 mL/min e granulometria 0,78 mm



Curva de ruptura 5, 6 e 7: Vazão 30 mL/min e granulometria 0,65 mm

Figura 4.12. Variação do pH com o tempo e com a razão concentração pontual por concentração inicial

A Figura 4.12 apresenta o comportamento contrário do pH com o decorrer da adsorção exibida pelo banho finito: enquanto no banho finito o pH sobe com o decaimento da concentração, no leito fixo o pH decresce com o aumento da concentração de saída, tendendo ao valor inicial, no caso, 3,0. Na realidade, tanto banho finito, quanto leito fixo apresentam o mesmo comportamento em relação ao pH. Este comportamento é esperado, pois à medida que a zeólita vai retirando íons Pb^{2+} da solução, conforme a Equação 4.5, a concentração de íons H^+ vai resultando maior, diminuindo o pH.

4.2.3 Estudo estatístico do planejamento experimental do leito fixo

Da mesma forma que foi feito no processo de adsorção em banho finito, um estudo através do software Statistica 5.1 foi realizado a fim de determinar os efeitos de cada variável investigada no processo, agora em leito fixo. As variáveis, vazão de solução e granulometria da zeólita foram comparadas com a resposta de capacidade de adsorção conforme os dados mostrados na Tabela 4.7. Os resultados dos efeitos principais no processo de adsorção de chumbo em leito fixo de zeólita clinoptilolita encontram-se na Tabela 4.10.

TABELA 4.10. Estimativa dos efeitos para o processo de adsorção de chumbo com zeólita clinoptilolita em leito fixo com ponto central

FATOR	EFEITO	ERRO PADRÃO DO EFEITO	INTERVALO DE CONFIANÇA	
			- 95%	+ 95%
Média	87,77*	0,9274*	83,78*	91,76*
1. Vazão	-22,76*	2,4538*	-33,32*	-12,20*
2. Granulometria	-0,04	2,4538	-10,60	10,52
3. Interação 1 com 2	-4,59	2,4538	-15,15	5,97

*Estatisticamente significativos.

De acordo com o exposto na seção 4.1.3, o modelo de análise proposto para este processo, dentro de um intervalo de confiança de $\pm 95\%$ considera somente a vazão como um fator estatisticamente significativo, havendo uma relação de proporcionalidade entre os resultados observados e o fator em questão. Por outro lado, a granulometria da zeólita é um fator não significativo, bem como a interação vazão com granulometria na Tabela 4.10. Os

efeitos assinalados com (*) são estatisticamente significativos. A significância estatística pode ser melhor visualizada na Figura 4.13 que mostra a relação destes efeitos, na qual os valores abaixo de 5% ($p=0,05$) não são significativos.

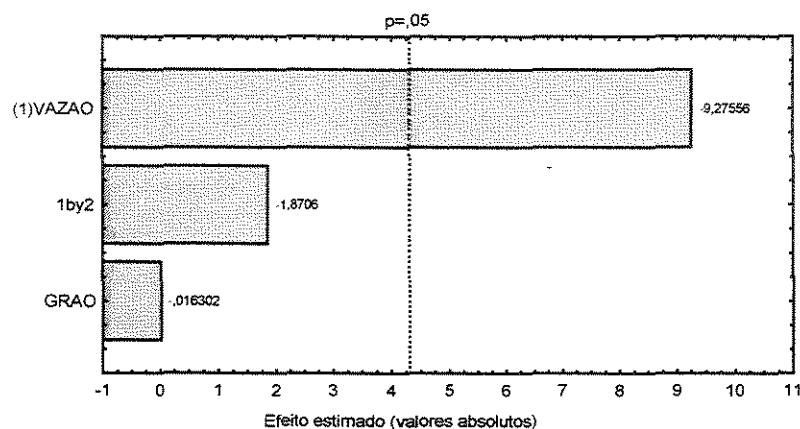


Figura 4.13. Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados das variáveis para o processo de adsorção de chumbo pela zeólita clinoptilolita em leito fixo

Baseado nos efeitos significativos apresentados foi proposto um modelo que relaciona a capacidade de adsorção da zeólita para chumbo com os fatores estudados. Nesse caso, obteve-se a Equação de ajuste 4.10.

$$Q = 87,77 - 11,38 \times Vazão \quad (4.10)$$

$(\pm 0,9274)$ $(\pm 1,2269)$

É importante observar que estes modelos utilizam valores codificados para as variáveis, ou seja, -1, 0 e 1, e ainda, que a equação proposta é válida somente para o intervalo de vazão estudado, de 10 a 50 mL/min.

Para avaliar a confiabilidade do modelo proposto, pode-se observar a relação entre o valor previsto pelo modelo e o valor observado experimentalmente para Q, como pode ser visto na Figura 4.14.

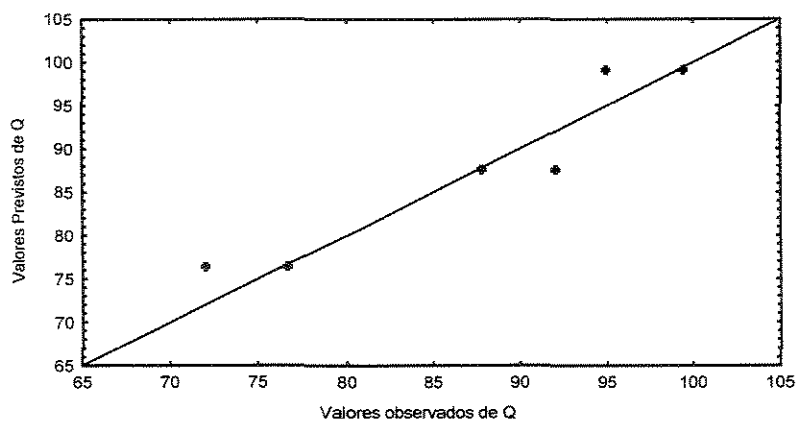


Figura 4.14. Relação entre as respostas previstas pelo modelo e as respostas observadas para o processo de adsorção em leito fixo

A reta de coeficiente angular unitário da Figura 4.14 representa a igualdade entre os valores, e os pontos assinalados correspondem aos valores observados experimentalmente. A pequena dispersão dos pontos em torno da reta indicada pelo R^2 de 0,87, indica a confiabilidade do modelo. Além disso, a validade do modelo só poderá ser confirmada analisando-se a variância dos resultados, conforme está apresentado na Tabela 4.11.

TABELA 4.11. Análise da variância (ANOVA) dos ensaios com ponto central

FONTE DE VARIAÇÃO	SOMA QUADRÁTICA (SQ)	GRAUS DE LIBERDADE (GL)	MÉDIA QUADRÁTICA (MQ)	F _{CALCULADO}
Regressão (R)	518,02	1	518,02	34,97
Resíduos (r)	74,07	5	14,81	
Falta de Ajuste (Faj)	62,03	3	20,68	3,43
Erro Puro (EP)	12,04	2	6,02	
TOTAL (T)	592,09	6		

% Variação explicada: $SQ_R/SQ_T = 87,5\%$

% Máxima de variação explicável: $(SQ_T - SQ_{EP})/SQ_T = 98,0\%$

O teste da distribuição F utilizando os dados da Tabela 4.11 (ANOVA), fornece com 95% de confiança um F_{tabelado} para a falta de ajuste, $F_{95\%, 3, 2} = 19,16$, assim o $F_{\text{calculado}}$ é 5,6 vezes menor que o tabelado, levando à conclusão que o modelo não apresenta falta de ajuste aos dados experimentais.

Quanto à regressão, o F calculado é 5,3 vezes maior que o F tabelado com 1 grau de liberdade para a regressão e 5 graus de liberdade para os resíduos, ($F_{95\%, 1, 5} = 6,61$), indicando que regressão é altamente significativa e preditiva.

Portanto, pode-se dizer que o modelo da Equação 4.10, fornecido pelo planejamento fatorial para o processo estudado, mostrou-se significativo e ajusta bem os valores experimentais.

A Figura 4.15 apresenta a superfície de resposta (a) e as curvas de nível (b) correspondentes, obtidas para o planejamento da Tabela 4.7, relacionando as variáveis com a resposta obtida, nos níveis, inferior e superior.

A Figura 4.15 indica que a adsorção de chumbo pela zeólita em coluna somente depende da vazão da solução e a máxima adsorção ocorre com menores vazões para qualquer faixa de diâmetro da zeólita, dentro da faixa de vazões e granulometria estudadas.

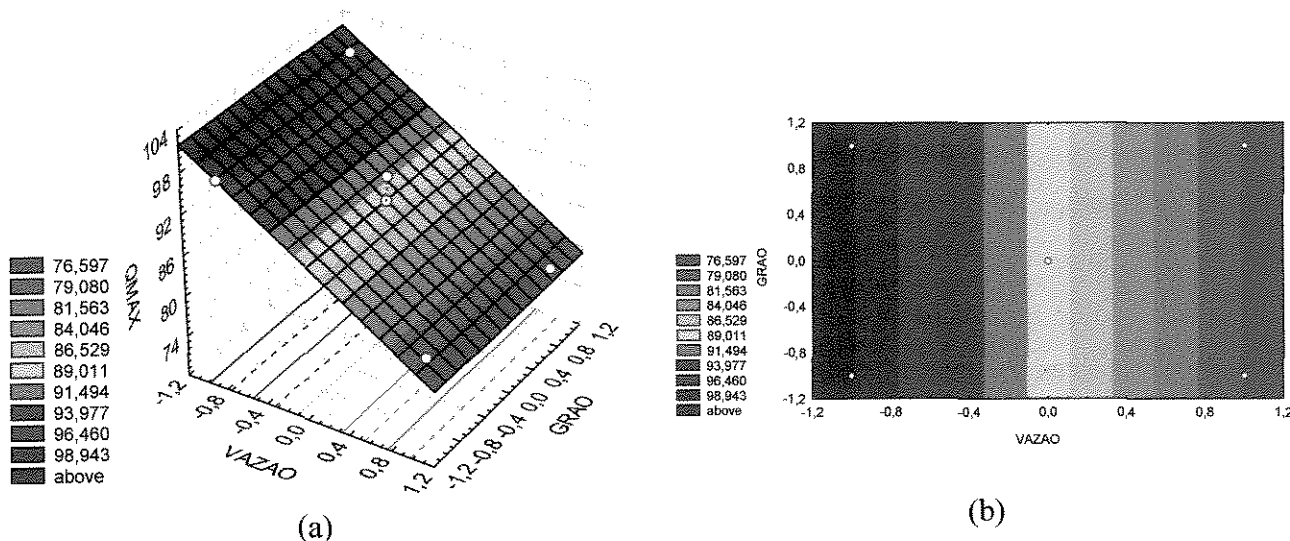


Figura 4.15. Superfície de resposta (a) e curvas de nível (b) para o processo de adsorção de chumbo pela zeólita clinoptilolita em leito fixo

4.2.4 Avaliação da adsorção de chumbo em alta vazão

A adsorção de chumbo na coluna utilizando vazão de 120 mL/min, conforme descrito na seção 3.5.2.3 é apresentada na Figura 4.16.

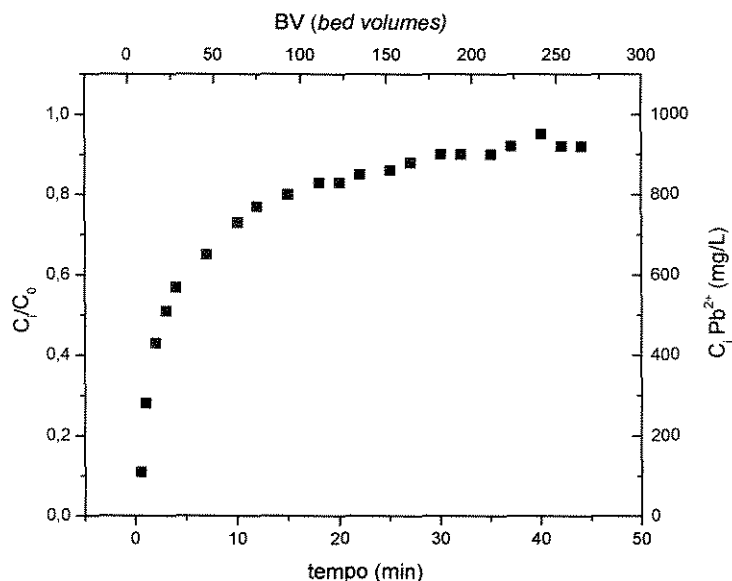


Figura 4.16. Curva de ruptura para a adsorção de chumbo em coluna de leito fixo utilizando a zeólita clinoptilolita para vazão alta (120 mL/min)

Pela Figura 4.16 percebe-se que a curva de ruptura para o chumbo em leito fixo de zeólita clinoptilolita, nas condições estudadas, mesmo em vazões muito altas, fora da região de Darcy, possui o mesmo comportamento das curvas de menor vazão, dentro da faixa darcyniana, o que permite a operação da coluna em altas vazões, porém com prejuízo na remoção que passa a ser bem menor que as anteriormente observadas, isto é, $Q = 59,18 \text{ mg Pb}^{2+}/\text{g zeólita}$. A ruptura do leito também é bastante antecipada, sendo antes mesmo de 0,5 min, em volume isto representa menos de 60 mL depurados e menos de 3 BV, o que torna a operação nestas condições desaconselhável.

4.2.5 Avaliação da dessorção de chumbo

Um ensaio preliminar de dessorção da coluna contendo a zeólita clinoptilolita que sofreu adsorção de chumbo descrita na seção 4.2.4 foi efetuado utilizando-se solução de cloreto de sódio 1M, na vazão de 10 mL/min (vazão que apresentou a máxima capacidade de adsorção nos ensaios de adsorção). O pH da solução foi mantido originalmente em 7,0 e o diâmetro médio da zeólita em 0,65 mm. A Figura 4.17 representa a dessorção obtida.

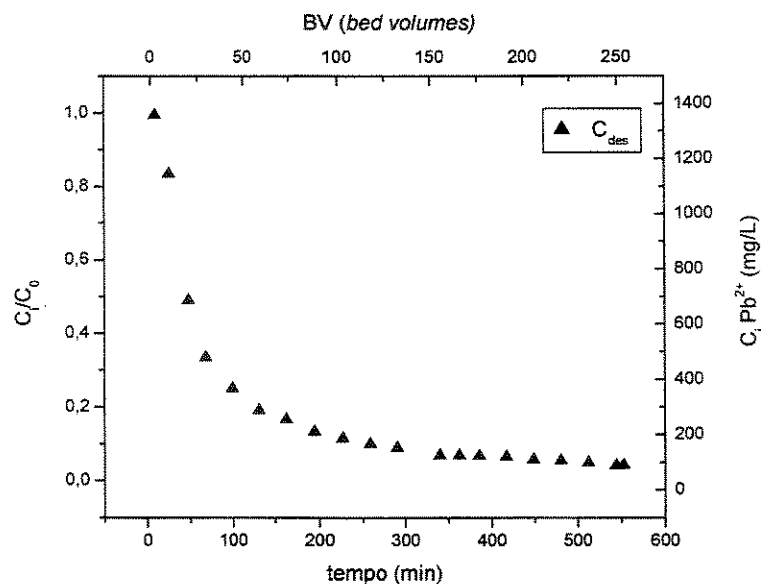


Figura 4.17. Curva para a dessorção de chumbo em coluna de leito fixo contendo a zeólita clinoptilolita para vazão de 10 mL/min e NaCl 1M como eluente

A equação utilizada para o cálculo da remoção somente considera a concentração pontual dessorvista, como mostra a Equação 4.11.

$$Q_{des} = \frac{W}{m_s} \int C_{des} dt \quad (4.11)$$

em que, Q_{des} = capacidade de dessorção de chumbo (mg Pb^{2+} /g zeólita);

C_{des} = concentração de chumbo dessorvido em solução em cada instante t (mg/L).

A capacidade de dessorção obtida foi de 73,4 mg Pb^{2+} /g zeólita. Comparando-se com a capacidade de adsorção de chumbo obtida na seção 4.2.4, isto é, vazão de 120 mL/min e diâmetro da zeólita de 0,65 mm, que foi de 59,18 mg Pb^{2+} /g zeólita, significa que 124% de chumbo foi dessorvido. O volume de solução de NaCl utilizado foi o mesmo que o de nitrato de chumbo na adsorção, ou seja, 5 litros. Assim, pode-se dizer que a dessorção de chumbo por NaCl é um processo eficiente e que a diferença entre a quantidade de chumbo adsorvido no ensaio da seção 4.2.4 e o dessorvido, deve-se à não lavagem da coluna após a adsorção para retirada da solução de chumbo excedente na coluna, o que deveria ter sido efetuado para poder-se avaliar somente a dessorção da quantidade de chumbo adsorvido nos poros da zeólita.

A Figura 4.18 apresenta a evolução do pH com a dessorção de chumbo em coluna.

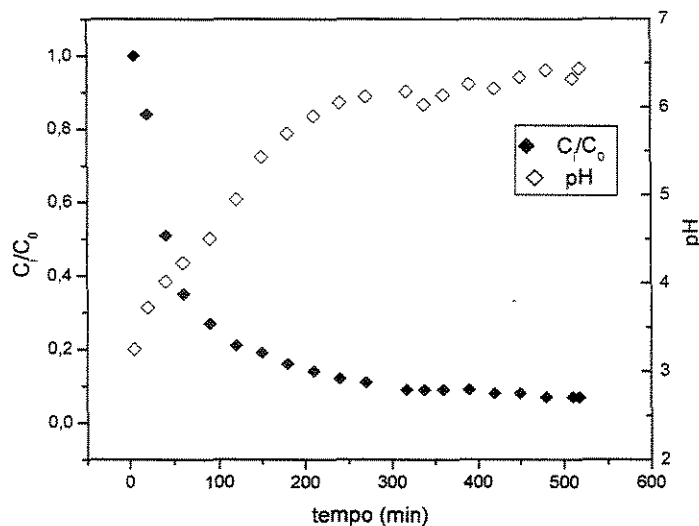


Figura 4.18. Comparação entre o pH da solução efluente e a concentração de chumbo dessorvida em coluna de leito fixo utilizando a zeólita clinoptilolita para vazão de 10 mL/min e NaCl 1M como eluente

A variação do pH apresentou comportamento oposto ao da adsorção. Como o pH da solução inicial de NaCl era 7,0, logo na primeira amostra (5 min), ele caiu sensivelmente para 3,25 e foi elevando-se com o decorrer da dessorção em direção ao pH inicial de 7. A diminuição do pH no primeiro instante deve-se à alta concentração de íons Pb^{2+} que tendem a baixar o pH conforme a Equação 4.5 devido à alta hidrólise da água causada pelo chumbo, com conseqüente liberação de grande quantidade de íons H^+ . No decorrer da dessorção, a concentração de íons Pb^{2+} vai diminuindo, assim, o pH vai se elevando pela redução de íons H^+ .

4.3 Modelagem

A fim de encontrar uma função que descrevesse o comportamento do leito fixo de zeólita clinoptilolita na adsorção de chumbo, a partir dos dados experimentais, foi realizado o procedimento descrito a seguir.

Utilizou-se na modelagem os sete experimentos de curva de ruptura em coluna, descritos na Tabela 3.7. Como foi verificado pela análise estatística dos dados que a granulometria não exercia efeito significativo sobre as curvas de ruptura de chumbo, esta

variável foi eliminada a fim de simplificar as análises. Com esta consideração, fez-se uma curva média para experimentos de mesma vazão representadas na Figura 4.19, sendo V10, V30 e V50 as vazões experimentais de 10, 30 e 50 mL/min, respectivamente e G0,55; G0,65 e G0,78 as granulometrias utilizadas nos experimentos de 0,55; 0,65 e 0,78 mm, respectivamente.

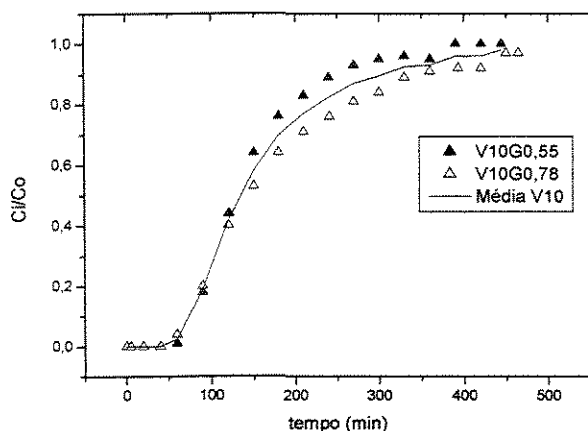


Gráfico Médio da Vazão 10 mL/min

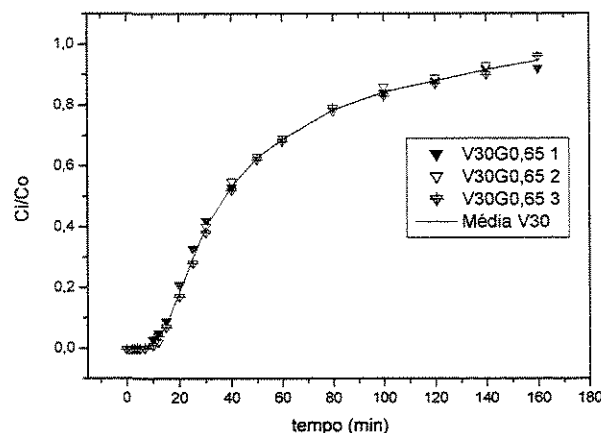


Gráfico Médio da Vazão 30 mL/min

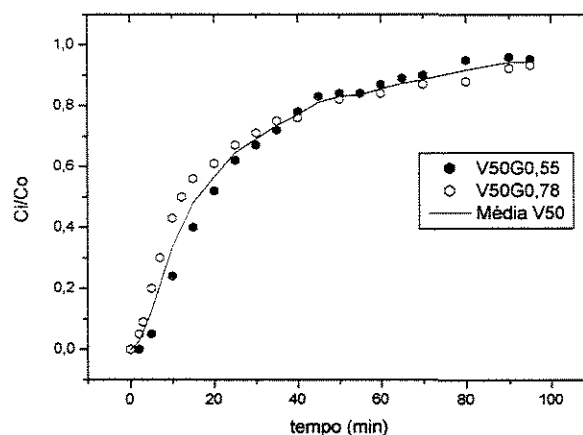


Gráfico Médio da Vazão 50 mL/min

Figura 4.19. Curvas médias para cada vazão considerada: V10, V30 e V50

Baseado nessas curvas médias buscou-se dentre todas as funções de ajuste disponíveis no software Origin 6.1, a que tivesse um bom desempenho para todos os casos de vazão. Dentre as funções, foram encontradas duas que se ajustaram muito bem às curvas

experimentais, a função Hill e a função Logistic. Ambas apresentaram aproximadamente o mesmo desempenho, ou seja, alto coeficiente de correlação não linear (R^2) e reproduziram bem o comportamento da curva experimental, sendo que as duas são funções relativamente simples. Dessa forma, optou-se arbitrariamente pela função Logistic, apresentada na Equação 4.12, devido sua maior simplicidade em relação a Hill.

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + (x/x_0)^p} + A_2 \quad (4.12)$$

sendo, A_1 = ordenada inicial da curva;

A_2 = valor máximo assintótico da ordenada da curva;

x_0 e p = parâmetros ajustáveis da curva.

A função Logistic pode ser representada pela Figura 4.20.

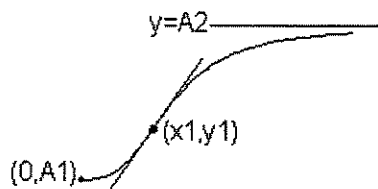
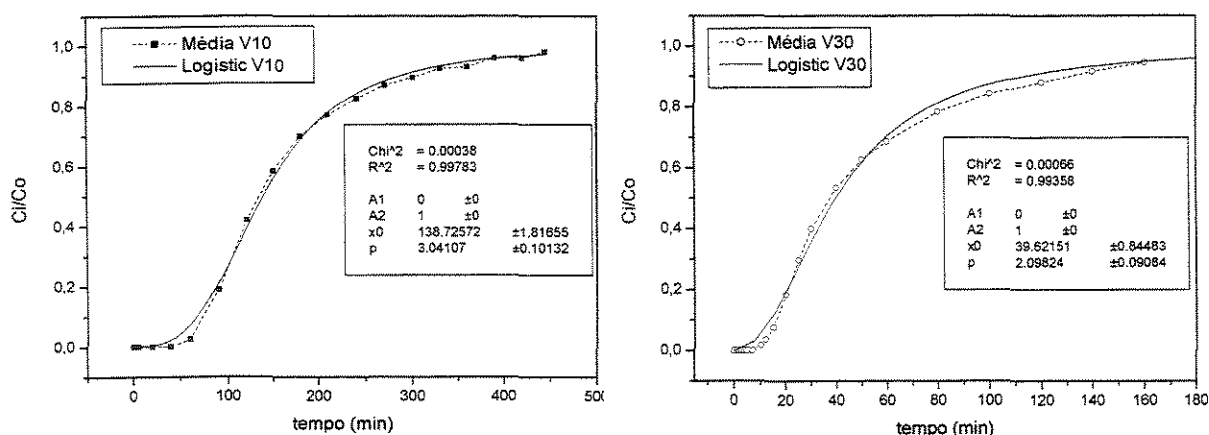


Figura 4.20. Representação gráfica da função Logistic

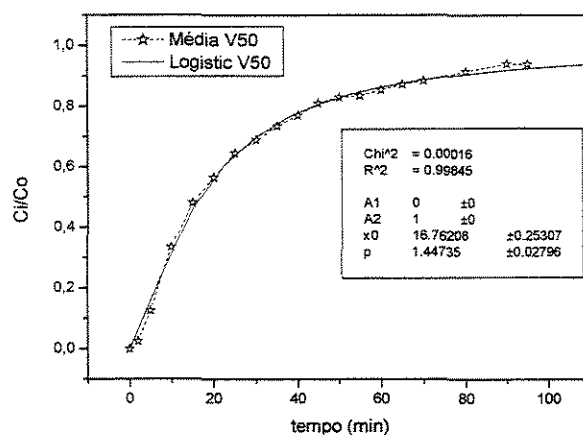
Para cada curva foi utilizado A_2 na função Logistic como sendo igual a 1, ou seja, o valor para o qual tende o final da curva em C_i/C_0 . A_1 foi escolhido como sendo zero, representando a concentração de chumbo no efluente no primeiro instante.

Para cada uma das curvas médias obteve-se a curva da função Logistic ajustada aos dados de ruptura médios, como mostra a Figura 4.21.



Curva ajustada pela função Logistic à média da vazão 10 mL/min.

Curva ajustada pela função Logistic à média da vazão 30 mL/min



Curva ajustada pela função Logistic à média da vazão 50 mL/min.

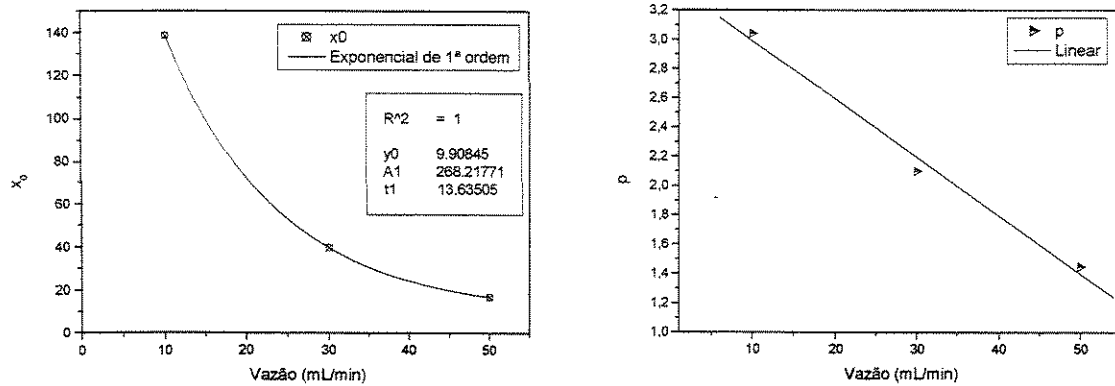
Figura 4.21. Curvas de ajuste do modelo Logistic às curvas médias de V10, V30 e V50

Os coeficientes ajustados pela função Logistic às curvas médias das vazões, V10, V30 e V50 são apresentados na Tabela 4.12.

TABELA 4.12. Coeficientes de ajuste da função Logistic para as vazões 10, 30 e 50 mL/min

Vazão (mL/min)	x ₀	p
10	138,72572	3,04107
30	39,62151	2,09824
50	16,76208	1,44735

Observa-se que os coeficientes de ajuste da curva têm uma forte dependência dos valores de vazão, assim, plotou-se cada coeficiente isoladamente em função da vazão, e efetuou-se o ajuste mais adequado, Figura 4.22.



Ajuste exponencial de primeira ordem para os dados de x_0 versus a vazão.

Ajuste linear para os dados de p versus a vazão.

Figura 4.22. Ajuste dos coeficientes x_0 e p versus a vazão com funções exponencial e linear, respectivamente

Dessa forma, o parâmetro p apresentou um comportamento linear e foi ajustado pela Equação 4.13.

$$y = A + B.x \quad \rightarrow \quad y = 3,39084 - 0.03984.x \quad (4.13)$$

sendo, $y = p$; $x = \text{Vazão}$

Para o ajuste de x_0 a melhor função foi a exponencial, Equação 4.14.

$$y = y_0 + A_1 e^{(-x/t_1)} \quad \rightarrow \quad y = 9,90845 + 268,21771 e^{(-x/13,63505)} \quad (4.14)$$

sendo $y = x_0$; $x = \text{Vazão}$

Substituindo-se as expressões encontradas para p e x_0 , Equações 4.13 e 4.14, respectivamente, na equação do modelo Logistic, Equação 4.12, e as variáveis correspondentes, tem-se a Equação 4.15.

$$\frac{C_i}{C_0} = \frac{A_1 - A_2}{1 + (t/x_0)^p} + A_2 \quad (4.15)$$

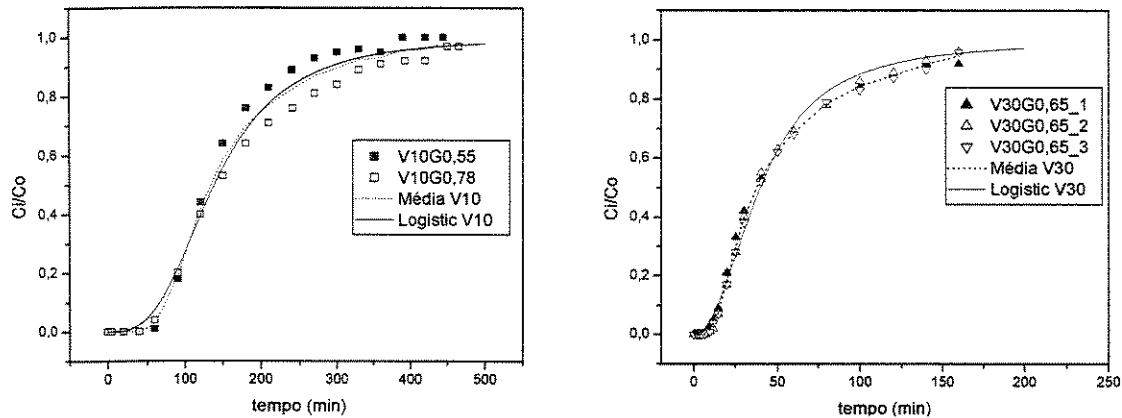
$$\text{em que, } p = 3,39084 - 0,03984.V \quad (4.16)$$

$$x_0 = 9,90845 + 268,21771.e^{(-V/13,63505)} \quad (4.17)$$

$$A_1 = 0 \quad (4.18)$$

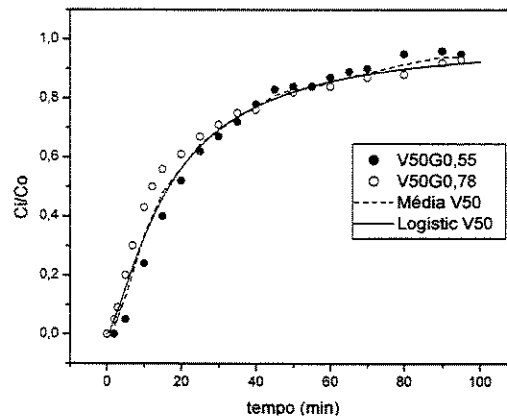
$$A_2 = 1 \quad (4.19)$$

Desta forma, tem-se um modelo numérico que é capaz de fornecer a curva de ruptura completa para adsorção de chumbo em leito fixo, bastando para isto somente escolher o valor de vazão desejado, e que pode ser facilmente implementado em qualquer linguagem. A Equação 4.15 juntamente com as Equações 4.16 a 4.19 foram simuladas no software Origin 6.1, para as mesmas vazões usadas no desenvolvimento, a fim de comprovar a eficiência do modelo proposto. A Figura 4.23 representa a modelagem obtida.



Curvas da vazão 10 mL/min, com granulometria 0,55 e 0,78 mm, a média destas e a correspondente do modelo.

Curvas da vazão 30 mL/min em triplicata, com granulometria 0,65 mm, a média destas e a correspondente do modelo.



Curvas da vazão 50 mL/min, com granulometria 0,55 e 0,78 mm, a média destas e a correspondente do modelo.

Figura 4.23. Representação gráfica do modelo proposto simulando as curvas experimentalmente obtidas, desprezando-se o efeito da granulometria da zeólita

A Figura 4.24. apresenta as 3 curvas experimentais de ruptura de chumbo usando clinoptilolita em leito fixo e a simulação de curvas em vazões intermediárias para as quais não se possuem dados reais de concentração na adsorção.

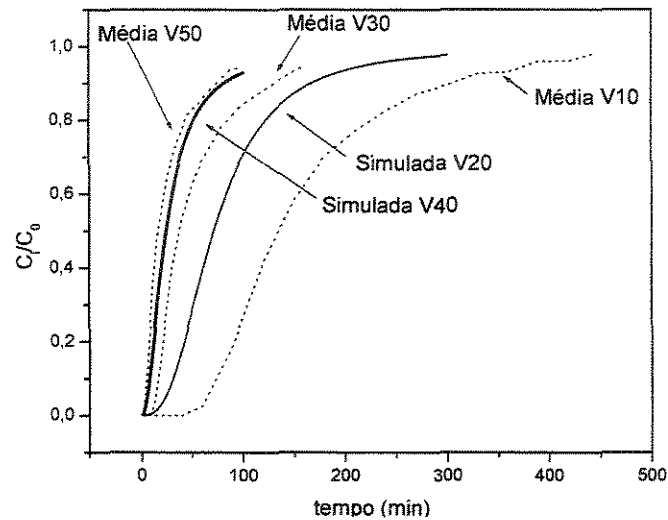


Figura 4.24. Curvas de ruptura experimentais médias e curvas simuladas

O modelo proposto somente é válido para a faixa de vazões entre 10 e 50 mL/min. Para vazões superiores, são necessários novos testes a fim de que se possa encontrar uma nova função que ajuste os coeficientes do modelo dentro de toda a nova faixa de vazões.

A eficiência do ajuste pode ser verificada por meio do cálculo da correlação entre os valores medidos em cada experimento, com diferente vazão e granulometria, e o valor calculado pelo modelo. A correlação é calculada entre uma série de pontos x e y, por meio da Equação 4.20.

$$r = \frac{N \cdot \sum xy - (\sum x)(\sum y)}{\sqrt{[N \sum x^2 - (\sum x)^2][N \sum y^2 - (\sum y)^2]}} \quad (4.20)$$

em que, N = número de pares x-y;

$\sum xy$ = somatório dos produtos dos pares;

$\sum x$ = somatório da coluna x;

$\sum y$ = somatório da coluna y;

$\sum x^2$ = somatório dos quadrados de x;

Σy^2 = somatório dos quadrados de y .

O resultado do cálculo do coeficiente de correlação (r) em relação a cada curva experimental pode ser visto na Tabela 4.13.

TABELA 4.13. Coeficientes de correlação (r) calculados entre os valores de C_i/C_0 experimentais e os modelados

Ensaio	Vazão (mL/min)	Diâmetro (mm)	r
1	10	0,55	0,99763
2	50	0,55	0,99824
3	10	0,78	0,99704
4	50	0,78	0,99783
5	30	0,65	0,99835
6	30	0,65	0,99613
7	30	0,65	0,99247

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O processo da adsorção de chumbo (Pb^{2+}) através da zeólita natural clinoptilolita estudado neste trabalho, mostrou-se muito satisfatório, dada a alta capacidade de adsorção e afinidade da zeólita pelo metal pesado em questão, apresentando um máximo de 84 mg Pb^{2+} /g zeólita adsorvido em banho finito e de 99 mg Pb^{2+} /g zeólita adsorvido em leito fixo, podendo-se constituir numa tecnologia alternativa eficiente para tratamento de efluentes contaminados com este metal.

No banho finito, R (quantidade potencial de chumbo disponível para a massa de zeólita) de 120 mg/g foi limitante do processo, resultando entre 66 e 74% de remoção do chumbo inicialmente presente e, nesse caso, o tempo de estabilização da adsorção foi de 4 horas. Para R=20 mg/g, a remoção estabilizou em apenas 20 minutos com 100% de remoção, para R=40 mg/g, obteve-se 100% de remoção em 30 minutos e para R=53,33 e 60 mg/g obteve-se 100% de remoção em 1 hora, resultando numa relação linear entre R e % de remoção de chumbo.

Foi observado aumento do pH durante o processo de remoção de chumbo: para a solução inicial com pH 3, o pH final observado foi de aproximadamente 5, para pH inicial 4, o valor final atingiu praticamente 7 e para pH inicial 5, o valor final atingiu 7 também, em 6 horas de processo, possibilitando completa adsorção.

O planejamento experimental indicou que a máxima capacidade de adsorção Q é dependente das variáveis, concentração inicial de chumbo e massa de zeólita, obtendo-se maiores capacidades com o aumento da concentração e a diminuição da massa, isto é, maiores valores de R, independentemente do pH. O modelo obtido pela metodologia de superfície de resposta, para a capacidade de adsorção mostrou-se estatisticamente significativo e preditivo.

A isoterma de adsorção foi mais bem descrita pelo modelo de Langmuir, com 99% de ajuste aos dados experimentais.

Analisando-se os resultados obtidos em leito fixo, a melhor condição de remoção foi obtida com vazão de 10 mL/min, independentemente do tamanho da partícula, chegando a um volume de ruptura de 672 mL de solução efluente, considerando a ruptura em $C_i/C_0 = 5\%$ e obtendo-se $Q = 95$ mg/g. O pH também caiu com o aumento da concentração efluente.

O planejamento experimental fatorial mostrou que para o processo contínuo somente a vazão foi significativa e que a granulometria da zeólita não influencia no processo de adsorção. São alcançados maiores valores de Q com menores vazões, dentro da faixa estudada de 10 a 50 mL/min. O modelo linear obtido pela metodologia de superfície de resposta foi altamente significativo.

O estudo da dessorção da zeólita foi bastante positivo, indicando a viabilidade da regeneração da zeólita por solução de NaCl. Entretanto, este processo necessita ainda ser melhor investigado e otimizado.

O estudo da adsorção em vazão elevada (120 mL/min), mostrou um comportamento semelhante ao apresentado pelas curvas de rupturas dentro da faixa de Darcy, porém, a ruptura ocorreu rapidamente, em menos de 1 minuto, e a remoção alcançada foi aproximadamente 40% inferior que em vazão de 10 mL/min.

Uma modelagem matemática utilizando o Origin foi proposta e mostrou-se eficiente na obtenção de curvas de ruptura variando-se somente a vazão de entrada, por meio de uma equação não linear, apresentando 99% de ajuste aos dados experimentais.

Sugestões para trabalhos futuros:

- Avaliar quantos ciclos de adsorção seguida por dessorção a zeólita é capaz de realizar com eficiência;
- Analisar adsorção/dessorção de outros metais pesados nesta zeólita;
- Adsorver chumbo em outras zeólitas, naturais ou sintéticas, para comparar com a clinoptilolita;
- Realizar modelagem cinética do processo, com a determinação das constantes cinéticas e dos coeficientes de transferência de massa;

- Avaliar curvas de ruptura em leito fixo com diferentes granulometrias para certificar se o tamanho da partícula continua a não influenciar o processo;
- Buscar a menor vazão possível em que a eficiência de troca seja a máxima.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALI, A. A.-H.; EL-BISHTAWI, R. **Removal of lead ions using zeolite tuff.** *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v.69, p.27-34, 1997.

ALIETTI, A. **Polymorphism and crystal-chemistry of heulandites and clinoptilolites.** *American Mineralogist*, v.57, n. 9 e 10, p.1448-1462, 1972.

ALLOWAY, B. J. **Heavy Metals in Soils.** New York: John Wiley & Sons, Inc., 1990. 339 p.

Atomic Absorption Spectroscopy Perkin Elmer - **Analytical Methods**, USA, 1996.

BAERLOCHER, C.H.; MCCUSKER, L.B. **Database of Zeolite Structures:** Disponível em: <<http://www.iza-structure.org/databases/>>. Acesso em: 10 fev. 2003.

BAES, J. C. F.; MESMER, R. E. (1976) **The hidrolisis of cations.** New York: Wiley, Apud, MIER, M. V.; CALLEJAS, R. L.; GEHR, R.; CISNEROS, B. E. J.; ALVAREZ, P. J. J. **Heavy metal removal with mexican clinoptilolite: multi-component ionic exchange.** *Water Research*, v.35, n.2, p.373-378, 2001.

BAILEY, S. E.; OLIN, T. J.; BRICKA, R. M.; ADRIAN, D. D. **A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals.** *Water Research*, v.33, n.11, p.2469-2479, 1999.

Balanço Mineral Brasileiro, 2001. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/>>. Acesso em: 14 fev. 2003.

BARRER, R. M. **Ion-exchange and ion-sieve processes in crystalline zeolites.** *Journal of the Chemical Society*, v. 3, p.2342-2350, 1950.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E., **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria.** Campinas: Editora da Unicamp, 2001.401 p.

BLANCHARD, G.; MAUNAYE, M.; MARTIN, G. **Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites.** *Water Research*, v.18, n.12, p.1501-1507, 1984.

BOWMAN, R. S.; HAGGERTY, G. M.; HUDDLESTON, R. G.; NEEL, D.; FLYNN, M. (1995) **Sorption of nonpolar organic compounds, inorganic cations, and inorganic oxyanions by surfactant-modified zeolites.** *ACS Symposium*, p.54, 1995, Apud, MIER, M. V.; CALLEJAS, R. L.; GEHR, R.; CISNEROS, B. E. J.; ALVAREZ, P. J. J. **Heavy metal removal with mexican clinoptilolite: multi-component ionic exchange.** *Water Research*, v.35, n.2, p.373-378, 2001.

BOYD, G. E.; SCHUBERT, J.; ADAMSON, A. W. **The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites I. Ion-exchange equilibria.** *Journal of the American Chemical Society*, v.69, p.2818-2829, 1947.

BRANDWEIN, D. I., BROOKMAN, G. T. (1982) **Regulation of heavy metals in the chemical industry.** *Environmental Progress*, v.1, p.1-7, Apud, INGLEZAKIS, V. J.; LOIZIDOU, M. D.; GRIGOROPOULOU, H. P. **Equilibrium and kinetic ion exchange studies of Pb^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} and Cu^{2+} on natural clinoptilolite.** *Water Research*, v. 36, p.2784-2792, 2002.

BRECK, D. W. **Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use.** New York: John Wiley & Sons, 1974. 771 p.

BRIGATTI, M. F.; FRANCHINI, G.; FRIGIERI, P.; GARDINALI, C.; MEDICI, L.; POPPI, L. **Treatment of industrial wastewater using zeolite and sepiolite, natural microporous materials.** *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v.77, p.163-168, 1999.

CHANG, J-S.; HUANG, J-C. **Selective adsorption/recovery of Pb, Cu, and Cd with multiple fixed beds containing immobilized bacterial biomass.** *Biotechnology Progress*, v.14, p.735-741, 1998.

CINCOTTI, L.; LAI, N.; ORRÙ, R.; CAO, G. **Sardinian natural clinoptilolites for heavy metals and ammonium removal: experimental and modeling.** *Chemical Engineering Journal*, v.84, p.275-282, 2001.

COLLELA C. **Ion exchange equilibria in zeolite minerals.** *Mineralium Deposita*, v.31, p.554-562, 1996.

CURKOVIC, L.; CERJAN-STEFANOVIC, S.; FILIPAN, T. **Metal ion exchange by natural and modified zeolites.** *Water Research*, v.31, n.6, p.1379-1382, 1997.

DABROWSKI, A. **Adsorption: from theory to practice.** *Advances in Colloid and Interface Science*, v.93, p.135-224, 2001.

DEAN, J. G.; BOSQUI, F. L.; LANOUEITE, K. H. **Removing heavy metal from waste water.** *Environmental Science and Technology*, v.6, n.5-8, p.518-522, 1972.

DYER, A. (1988) **An introduction to zeolite molecular sieves.** Chichester: John Wiley, p. 68-71, Apud, COLLELA C. **Ion exchange equilibria in zeolite minerals.** *Mineralium Deposita*, v. 31, p. 554-562, 1996.

DYER, A. (1993) **Use of zeolites in treatment of nuclear waste.** *Analytical Proceedings of the Meeting of the Radiochemical Methods Group*, v.30, p.190-191, Apud, PANSINI, M. **Natural zeolites as cation exchangers for environmental protection.** *Mineralium Deposita*, v.31, p.563-575, 1996.

FAGHIHIAN, H.; MARAGEH, M. G.; KAZEMIAN, H. **The use of clinoptilolite and its sodium form for removal of radioactive cesium, and strontium from nuclear wastewater and Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} from municipal wastewater.** *Applied Radiation and Isotopes*, v.50, p.655-660, 1999.

GOTTARDI, G.; GALLI, E. (1985) **Heidelberg New York, Natural Zeolites.** Berlin: Springer, 409 p., Apud, COLLELA C. **Ion exchange equilibria in zeolite minerals.** *Mineralium Deposita*, v.31, p.554-562, 1996.

GROFFMAN, A.; PETERSON, S.; BROOKINS, D. **Removing lead from wastewater using zeolite.** *Water Environment & Technology*, p.54-59, May, 1992.

HA, K.-S.; SUZUKI, M. **Model calculation of chemical regeneration of spent clinoptilolite from ammonium treatment.** *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 17, n.3, p.297-303, 1984.

HAMELMANN, C. R. A.; PEREIRA, C. S.; BENVINDO, A. L. **Beneficiamento de zeólitas naturais da Bacia do Parnaíba. XVII Encontro Nacional de Tratamento de Minério e Metalurgia Extrativa**, 1998, Apud, SIQUEIRA, R. A. **Estudo do processo de remoção de Pb^{2+} de efluentes sintéticos em leito fluidizado.** 2001. 105 p. Tese (Mestrado em Processos Químicos) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

HELFFERICH, F. **Ion exchange**. New York: Dover Publications Inc., 1995, Apud, INGLEZAKIS, V. J.; LOIZIDOU, M. D.; GRIGOROPOULOU, H. P. **Equilibrium and kinetic ion exchange studies of Pb^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} and Cu^{2+} on natural clinoptilolite**. *Water Research*, v. 36, p.2784-2792, 2002.

HOMEM, E. M. **Remoção de chumbo, níquel e zinco em zeólita utilizando sistema de leito fluidizado**. 2001. 112 p. Tese (Mestrado em Engenharia de Processos) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

INGLEZAKIS, V. J.; LOIZIDOU, M. D.; GRIGOROPOULOU, H. P. **Equilibrium and kinetic ion exchange studies of Pb^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} and Cu^{2+} on natural clinoptilolite**. *Water Research*, v. 36, p.2784-2792, 2002.

JOHNSON, F. M. **The genetic effects of environmental lead**. *Mutation Research – Reviews in Mutation Research*, v.410, p.123-140, 1998.

KESRAOUI-OUKI, S.; CHEESEMAN, C. R.; PERRY, R. **Natural zeolite utilization in pollution control: a review of applications to metals' effluents**. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v.59, p.121-126, 1994.

KOON, J. H.; KAUFMAN, W. J. **Ammonia removal from municipal wastewaters by ion exchange**. *Journal of Water Pollution Control Federation*, v.47, n.3, p.448-465, 1975.

LANGELLA, A.; PANSINI, M.; CAPPELLETTI, P.; DE GENNARO, B.; DE'GENNARO, M.; COLELLA, C. **NH_4^+ , Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} exchange for Na^+ in a sedimentary clinoptilolite, North Sardinia, Italy**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.37, p.337-343, 2000.

MASON, B.; SAND, L. B. **Clinoptilolite from Patagonia. The relationship between clinoptilolite and heulandite**. *The American Mineralogist*, v.45, n.3 e 4, p.341-350, 1960.

MATHEICKAL, J. T.; YU, Q. **Biosorption of lead from aqueous solutions by marine algae *Ecklonia radiata***. *Water Science and Technology*, v.34, n.9, p.1-7, 1996.

MIER, M. V.; CALLEJAS, R. L.; GEHR, R.; CISNEROS, B. E. J.; ALVAREZ, P. J. J. **Heavy metal removal with mexican clinoptilolite: multi-component ionic exchange**. *Water Research*, v.35, n.2, p.373-378, 2001.

MUMPTON, F. A. **Clinoptilolite redefined**. *The American Mineralogist*, v.45, n.3-4, p.351-369, 1960.

OUKI, S. K.; KAVANNAGH, M. **Performance of natural zeolites for the treatment of mixed metal-contaminated effluents**. *Waste Management & Research*, v.15, p.383-394, 1997.

OUKI, S. K.; KAVANNAGH, M. **Treatment of metals-contaminated wastewaters by use of natural zeolites**. *Water Science and Technology*, v.39, n.10-11, p.115-122, 1999.

PANAYOTOVA, M.; VELIKOV, B. **Kinetics of heavy metal ions removal by use of natural zeolite**. *Journal of Environmental Science and Health*, v. A37, n.2, p.139-147, 2002.

PANSINI, M. **Natural zeolites as cation exchangers for environmental protection**. *Mineralium Deposita*, v.31, p.563-575, 1996.

PANSINI, M.; COLELLA, C.; CAPUTO, D.; DE'GENNARO, M.; LANGELLA, A. **Evaluation of phillipsite as cation exchanger in lead removal from water**. *Microporous Materials*, v.5, p.357-364, 1996.

PATTERSON, J. W. (1975) **Wastewater treatment technology**. Ann Arbor, MI (USA): Ann Arbor Science Publishers, Apud, PANSINI, M. **Natural zeolites as cation exchangers for environmental protection**. *Mineralium Deposita*, v.31, p.563-575, 1996.

PERRY, R. H.; GREEN, D. **Perry's Chemical Engineer's Handbook**. 6th ed. New York: McGraw-Hill, 1984. International Editions.

REZENDE, N. G. A. M.; ANGÉLICA, R. S. **Zeólitas sedimentares no Brasil: uma idealização de áreas potenciais**. IN: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 1996, Salvador, Bahia, p.39, Apud, SIQUEIRA, R. A. **Estudo do processo de remoção de Pb²⁺ de efluentes sintéticos em leito fluidizado**. 2001. 105 p. Tese (Mestrado em Processos Químicos) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

SADIQ, M. **Toxic Metal Chemistry in Marine Environments**. New York: Marcel Dekker, Inc., 1992, Apud, ALI, A. A-H.; EL-BISHTAWI, R. **Removal of lead ions**

using zeolite tuff. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v.69, p.27-34, 1997.

SAG, Y.; KAYA, A.; KUTZAL, T. **Biosorption of lead(II), nickel(II), and copper(II) on *Rhizopus arrhizus* from binary and ternary metal mixtures.** *Separation Science and Technology*, v.35. n.16, p.2601-2617, 2000.

SAWYER, C. N.; MCCARTY, P. L.; PARKIN, G. F. **Chemistry for Environmental Engineering.** 4ª Ed. New York: McGraw-Hill, 1994. 658 p. (McGraw-Hill series in Water Resources and Environmental Engineering).

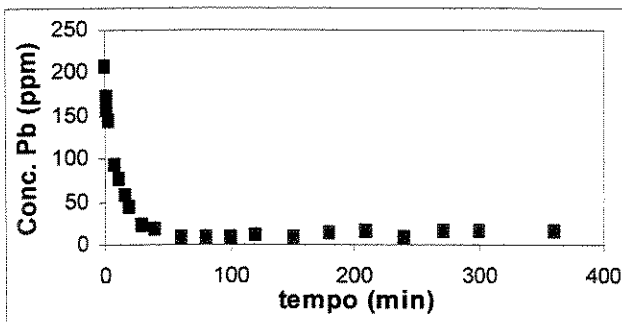
SIQUEIRA, R. A. **Estudo do processo de remoção de Pb^{2+} de efluentes sintéticos em leito fluidizado.** 2001. 105 p. Tese (Mestrado em Processos Químicos) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2001.

TANTET, J. **Removal of sulphur dioxide from flue gases using hydrophobic zeolites.** 1993. *Master Thesis*, The University of New Brunswic, Canada, 1993, Apud, MEDEIROS, S. H. W. **Estudo da cinética de adsorção de SO_2 em sistema de leito fluidizado.** 2001. 162 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

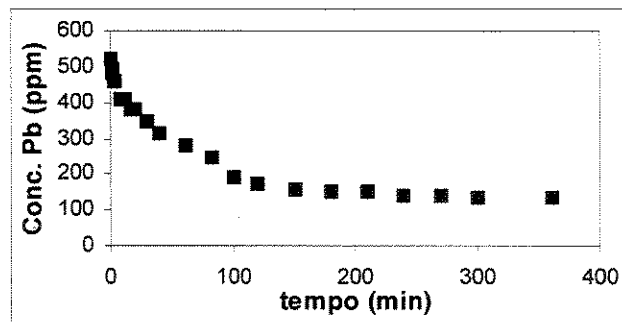
ZAMZOW, M. J.; EICHBAUM, B. R.; SANDGREN, K. R.; SHANKS, D. E. **Removal of heavy metals and other cations from wastewater using zeolites.** *Separation Science and Technology*, v.25, n.13-15, p.1555-1569, 1990.

ANEXO A

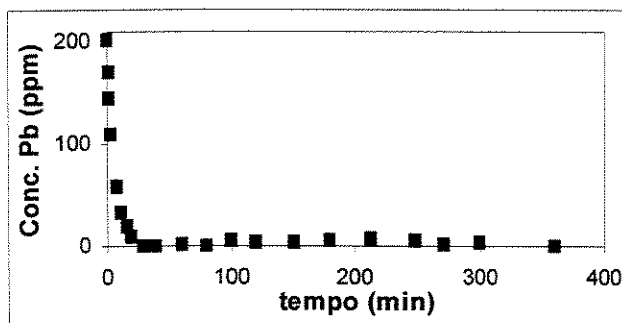
CINÉTICAS DO BANHO FINITO E CURVAS DE RUPTURA PARA LEITO FIXO PARA A ZEÓLITA CLINOPTILOLITA COM SOLUÇÃO DE CHUMBO



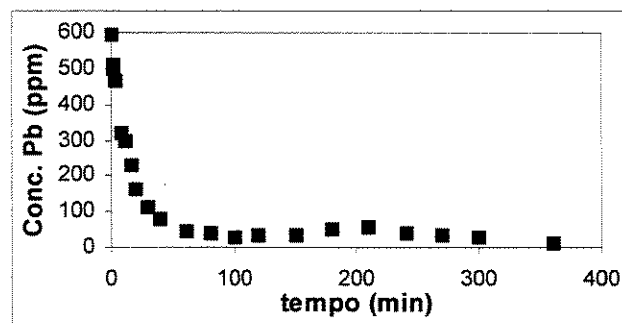
Cinética 1: R = 40 mg Pb²⁺/g zeólita, pH 3,0.



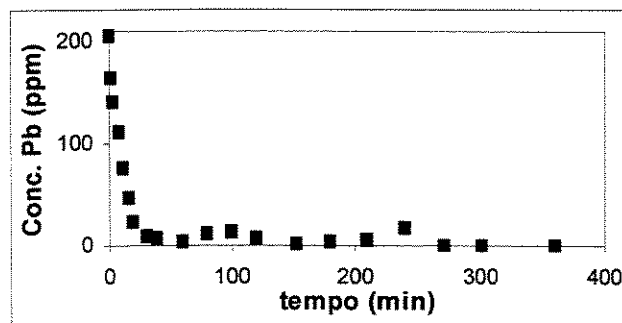
Cinética 2: R = 120 mg Pb²⁺/g zeólita, pH 3,0.



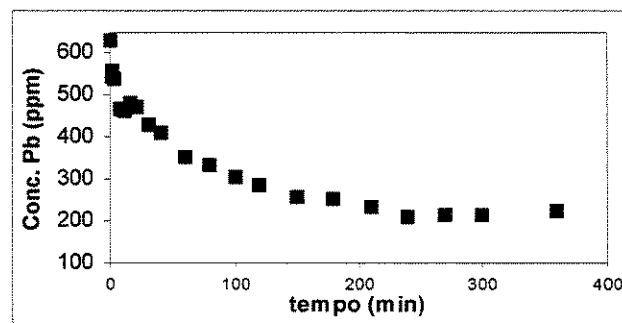
Cinética 3: R = 20 mg Pb²⁺/g zeólita, pH 3,0.



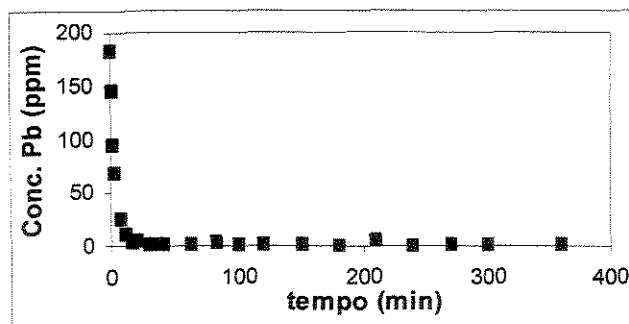
Cinética 4: R = 60 mg Pb²⁺/g zeólita, pH 3,0.



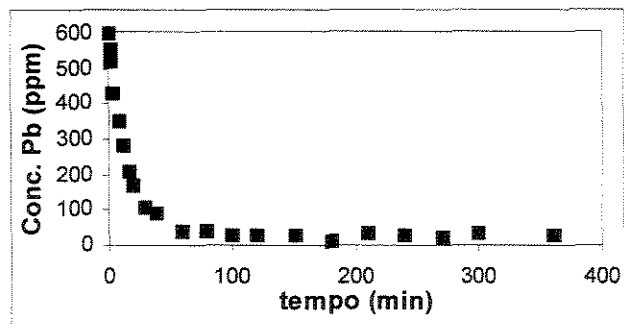
Cinética 5: R = 40 mg Pb²⁺/g zeólita, pH 5,0.



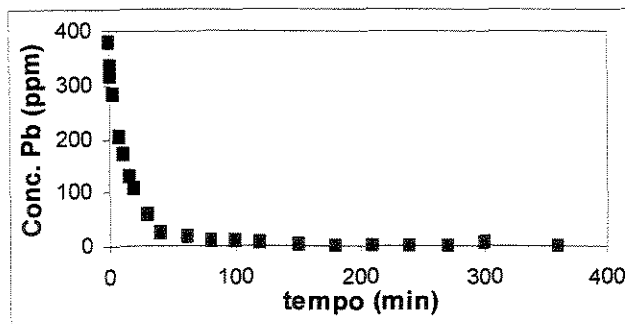
Cinética 6: R = 120 mg Pb²⁺/g zeólita, pH 5,0.



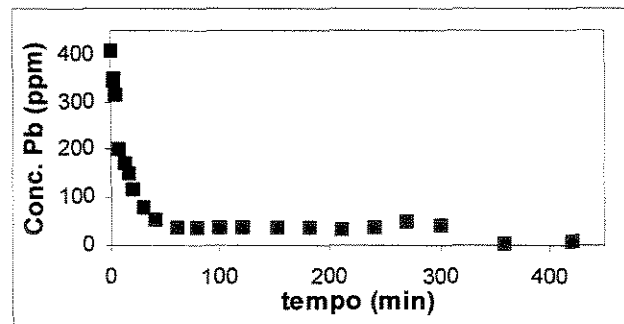
Cinética 7: $R = 20 \text{ mg Pb}^{2+}/\text{g zeólita}$, pH 5,0.



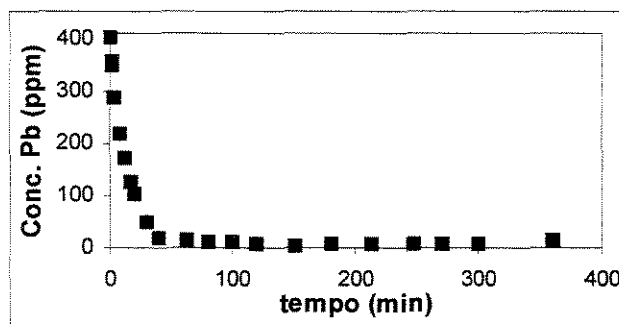
Cinética 8: $R = 60 \text{ mg Pb}^{2+}/\text{g zeólita}$, pH 5,0.



Cinética 9: $R = 53,3 \text{ mg Pb}^{2+}/\text{g zeólita}$, pH 4,0.

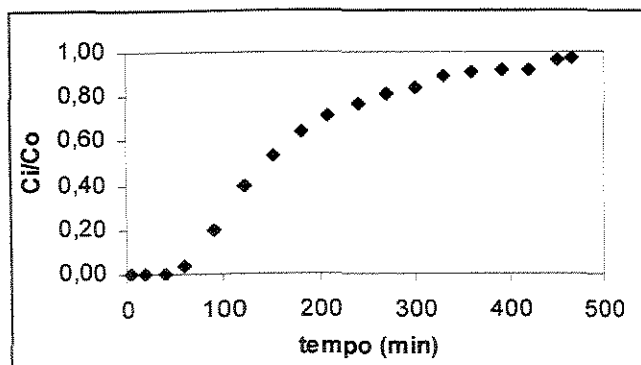


Cinética 10: $R = 53,3 \text{ mg Pb}^{2+}/\text{g zeólita}$, pH 4,0.

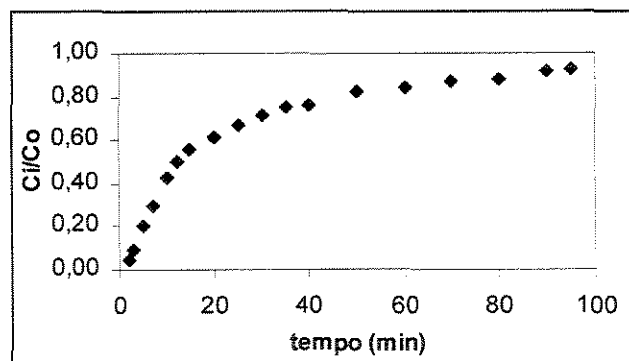


Cinética 11: $R = 53,3 \text{ mg Pb}^{2+}/\text{g zeólita}$, pH 4,0.

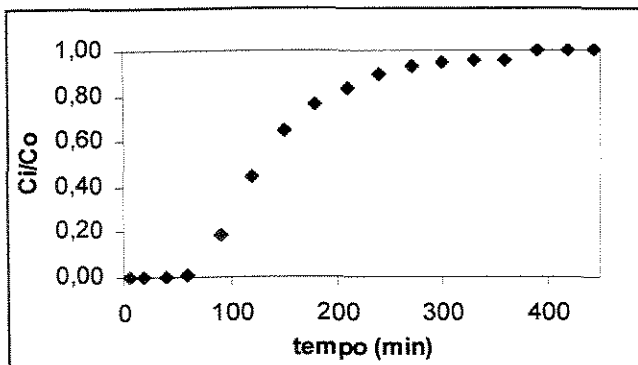
Figura A.1. Cinéticas do banho finito para a remoção de chumbo pela zeólita clinoptilolita.



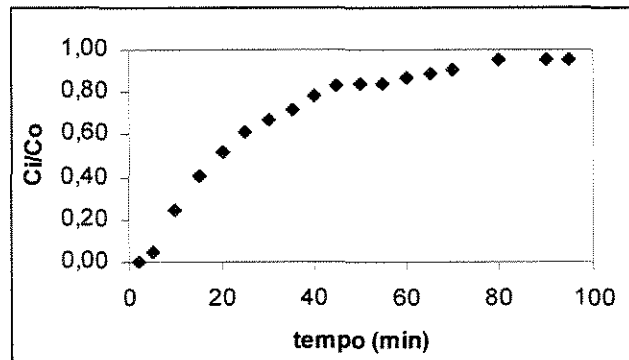
Curva ruptura 1: Vazão 10mL/min, diâmetro 0,55mm



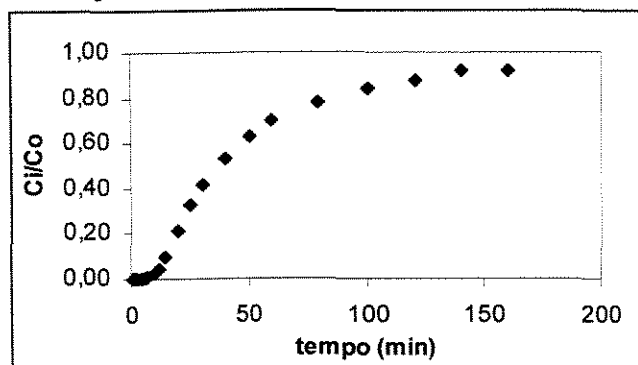
Curva ruptura 2: Vazão 50mL/min, diâmetro 0,55mm



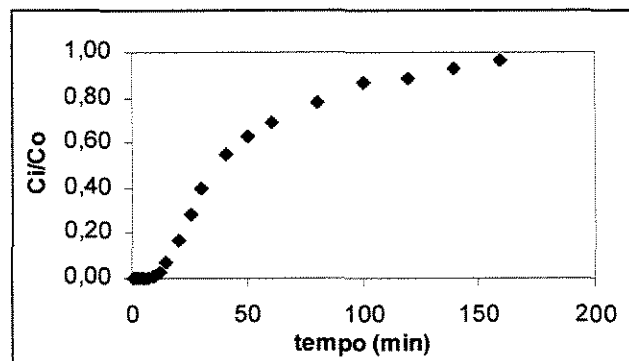
Curva ruptura 3: Vazão 10mL/min, diâmetro 0,78mm



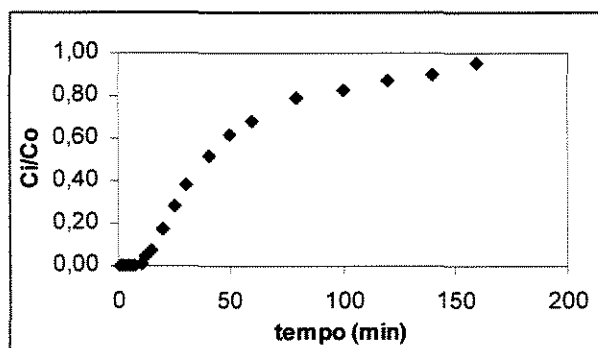
Curva ruptura 4: Vazão 50mL/min, diâmetro 0,78mm



Curva ruptura 5: Vazão 30mL/min, diâmetro 0,65mm



Curva ruptura 6: Vazão 30mL/min, diâmetro 0,65mm



Curva ruptura 7: Vazão 30 mL/min, diâmetro 0,65 mm

Figura A.2. Curvas de ruptura em leito fixo para a remoção de chumbo pela zeólita clinoptilolita

ANEXO B

**TABELAS DO BANHO FINITO E DAS CURVAS DE RUPTURA PARA LEITO
FIXO PARA A ZEÓLITA CLINOPTILOLITA COM SOLUÇÃO DE CHUMBO**

**TABELA B.1. Cinéticas do banho finito para a remoção de chumbo pela zeólita
clinoptilolita**

Cinética 1 do planejamento (R 40 mgPb/g, pH3)					Cinética 2 do planejamento (R 120 mg/g, pH3)				
t (min)	Ci (mg/L)	Q (mg/g)	Ci/Co	pH	t (min)	Ci (mg/L)	Q (mg/g)	Ci/Co	pH
0	209	0,00	1,00	2,86	0	524	0,00	1,00	3,02
1	173	7,20	0,83	2,94	1	496	5,60	0,95	
2	160	9,80	0,77	3,12	2	482	8,40	0,92	3,00
4	145,5	12,70	0,70	3,24	4	458	13,20	0,87	3,12
8	92,5	23,30	0,44	3,34	8	412	22,40	0,79	3,30
12	77	26,40	0,37	3,40	12	408	23,20	0,78	3,21
16	58,5	30,10	0,28	3,45	16	382	28,40	0,73	3,22
20	44	33,00	0,21	3,49	20	380	28,80	0,73	3,24
30	24	37,00	0,11	3,55	30	348	35,20	0,66	3,31
40	18	38,20	0,09	3,58	40	316	41,60	0,60	3,35
60	9,5	39,90	0,05	3,78	60	278	49,20	0,53	3,43
80	8,5	40,10	0,04	3,82	82	246	55,60	0,47	3,49
100	10,5	39,70	0,05	4,00	100	192	66,40	0,37	3,23
120	12	39,40	0,06	4,00	120	176	69,60	0,34	3,60
150	10	39,80	0,05	4,17	150	158	73,20	0,30	3,65
180	13	39,20	0,06	4,26	180	150	74,80	0,29	3,75
210	17	38,40	0,08	4,45	210	154	74,00	0,29	3,80
240	10,5	39,70	0,05	4,51	240	140	76,80	0,27	3,85
270	15,5	38,70	0,07	4,71	270	140	76,80	0,27	3,89
300	15,5	38,70	0,07	4,78	300	136	77,60	0,26	3,94
360	15,5	38,70	0,07	4,93	360	134	78,00	0,26	4,23

Cinética 3 do planejamento (R 20 mgPb/g, pH3)					Cinética 4 do planejamento (R 60 mgPb/g, pH3)				
t (min)	Ci (mg/L)	Q (mg/g)	Ci/Co	pH	t (min)	Ci (mg/L)	Q (mg/g)	Ci/Co	pH
0	201,25	0,00	1,00	3,01	0	594	0,00	1,00	2,76
1	170,50	3,08	0,85	3,00	1	500	9,40	0,84	
2	146,00	5,53	0,73	3,12	2	512	8,20	0,86	
4	109,50	9,18	0,54	3,25	4	466	12,80	0,78	
8	58,00	14,33	0,29	3,38	8	320	27,40	0,54	
12	32,50	16,88	0,16	3,55	12	300	29,40	0,51	
16	19,00	18,23	0,09	3,66	16,43	228	36,60	0,38	
20	9,50	19,18	0,05	3,76	20,33	162	43,20	0,27	
30	0,00	20,13	0,00	3,94	30	112	48,20	0,19	3,27
40	0,00	20,13	0,00	4,08	40	78	51,60	0,13	3,77
60	1,50	19,98	0,01	4,27	60	46	54,80	0,08	3,98
80	0,00	20,13	0,00	4,13	80	38	55,60	0,06	4,12
100	5,00	19,63	0,02	4,37	100	28	56,60	0,05	4,37
120	4,00	19,73	0,02	4,22	120	32	56,20	0,05	4,46
150	4,50	19,68	0,02	4,36	150	34	56,00	0,06	4,72
180	5,00	19,63	0,02	4,62	180	50	54,40	0,08	4,78
213	7,00	19,43	0,03	4,50	210	54	54,00	0,09	4,82
247	6,50	19,48	0,03	4,61	240,83	42	55,20	0,07	4,91
270	2,00	19,93	0,01	4,70	270	32	56,20	0,05	4,99
300	3,00	19,83	0,01	4,84	300	28	56,60	0,05	5,06
360	0,50	20,08	0,00	4,88	360	10	58,40	0,02	5,17

Cinética 5 do planejamento (R 40 mgPb/g, pH5)					Cinética 6 do planejamento (R 120 mg/g, pH5)				
t (min)	Ci (mg/L)	Q (mg/g)	Ci/Co	pH	t (min)	Ci (mg/L)	Q (mg/g)	Ci/Co	pH
0	206,5	0,00	1,00	4,79	0	632	0,00	1,00	5,00
1	165,5	8,20	0,80	5,06	1	558	14,80	0,88	
2	165,5	8,20	0,80	5,22	2	544	17,60	0,86	
4	141,5	13,00	0,69	5,20	4	538	18,80	0,85	
8	112,5	18,80	0,54	5,32	8	470	32,40	0,74	
12	76,5	26,00	0,37	5,50	12	462	34,00	0,73	
16	47	31,90	0,23	5,56	16	484	29,60	0,77	
20	23	36,70	0,11	5,70	20,25	474	31,60	0,75	
30,67	9,5	39,40	0,05	6,00	30,18	432	40,00	0,68	
40	7,5	39,80	0,04	6,20	40,17	412	44,00	0,65	
60	3	40,70	0,01	6,50	60	354	55,60	0,56	
80	11,5	39,00	0,06	6,70	80	336	59,20	0,53	
100	14,5	38,40	0,07	6,73	100	304	65,60	0,48	
120	7,5	39,80	0,04	6,63	120	286	69,20	0,45	
153	1	41,10	0,00	6,80	150,83	258	74,80	0,41	
180	4,5	40,40	0,02	6,89	180	254	75,60	0,40	
210	5,5	40,20	0,03	6,92	210	236	79,20	0,37	
240	18,5	37,60	0,09	6,94	240	212	84,00	0,34	
270	0	41,30	0,00	6,95	270	216	83,20	0,34	
301	0	41,30	0,00	6,92	300	216	83,20	0,34	
360	0	41,30	0,00	6,96	360	222	82,00	0,35	

Cinética 7 do planejamento (R 20 mgPb/g, pH5)					Cinética 8 do planejamento (R 60 mgPb/g, pH5)				
t (min)	Ci (mg/L)	Q (mg/g)	Ci/Co	pH	t (min)	Ci (mg/L)	Q (mg/g)	Ci/Co	pH
0	183	0,00	1,00	4,96	0	601	0,00	1,00	4,89
1	145,5	3,75	0,80	5,15	1	554	4,70	0,92	4,66
2	95,5	8,75	0,52	5,30	2	518	8,30	0,86	4,93
4	70	11,30	0,38	5,45	4	432	16,90	0,72	5,00
8	25,5	15,75	0,14	5,64	8	350	25,10	0,58	5,18
12	11,5	17,15	0,06	5,80	12	284	31,70	0,47	5,27
16	4,5	17,85	0,02	5,95	16	212	38,90	0,35	5,31
20	5	17,80	0,03	6,08	20	170	43,10	0,28	5,36
30	2	18,10	0,01	6,32	30	108	49,30	0,18	5,46
40	2,5	18,05	0,01	6,42	40	88	51,30	0,15	5,54
60	1,5	18,15	0,01	6,63	60	42	55,90	0,07	5,84
82	4,5	17,85	0,02	6,79	80	40	56,10	0,07	6,00
100	2,5	18,05	0,01	6,80	100	30	57,10	0,05	6,05
120	2,5	18,05	0,01	6,98	120	30	57,10	0,05	6,10
150	2,5	18,05	0,01	7,15	150	28	57,30	0,05	6,11
180	0,5	18,25	0,00	7,20	180	14	58,70	0,02	6,12
210	5	17,80	0,03	7,13	210	32	56,90	0,05	6,09
240	0	18,30	0,00	7,07	240	30	57,10	0,05	6,18
270	1,5	18,15	0,01	7,07	270	24	57,70	0,04	6,21
300	2	18,10	0,01	7,13	300	32	56,90	0,05	6,60
360	2	18,10	0,01	7,32	360	30	57,10	0,05	6,80

Cinética 9 do planejamento (R 53,3 mg/g, pH4)					Cinética 10 do planejamento (R 53,3 mg/g, pH4)				
t (min)	Ci (mg/L)	Q (mg/g)	Ci/Co	pH	t (min)	Ci (mg/L)	Q (mg/g)	Ci/Co	pH
0	380	0,00	1,00	4,12	0	406	0,00	1,00	4,00
1	336	5,87	0,88		1	350	7,47	0,86	4,00
2	319	8,13	0,84	3,95	2	345	8,13	0,85	4,15
4	283	12,93	0,74	4,41	3	317	11,87	0,78	4,23
8	205	23,33	0,54	4,60	8	201	27,33	0,50	
12	173	27,60	0,46	4,73	12	174	30,93	0,43	
16	129	33,47	0,34	4,86	16	153	33,73	0,38	
20	110	36,00	0,29	4,96	20	119	38,27	0,29	
30	58	42,93	0,15	5,15	30	81	43,33	0,20	
40	26	47,20	0,07	5,31	40	55	46,80	0,14	
60	17	48,40	0,04	5,63	60	39	48,93	0,10	
80	11	49,20	0,03	5,87	80	36	49,33	0,09	
100	11	49,20	0,03	5,99	100	39	48,93	0,10	
120	6	49,87	0,02	6,10	120	39	48,93	0,10	
150	4	50,13	0,01	6,22	150,5	37	49,20	0,09	
180	1	50,53	0,00	6,40	180	38	49,07	0,09	
210	1	50,53	0,00	6,41	210,67	32	49,87	0,08	
240	1	50,53	0,00	6,50	240	37	49,20	0,09	
270	0	50,67	0,00	6,57	270	52	47,20	0,13	
300	6	49,87	0,02	6,61	300	44	48,27	0,11	
360	0	50,67	0,00	6,78	360	6	53,33	0,01	

Cinética 11 do planejamento (R 53,3 mg/g, pH4)				
t (min)	Ci (mg/L)	Q (mg/g)	Ci/Co	pH
0	401,00	0,00	1,00	4,07
1	358,00	5,73	0,89	4,00
2	347,00	7,20	0,87	4,24
4	288,00	15,07	0,72	4,43
8	218,00	24,40	0,54	4,62
12	174,00	30,27	0,43	4,76
16	127,00	36,53	0,32	4,88
20	102,00	39,87	0,25	4,98
30	48,00	47,07	0,12	5,22
40	20,00	50,80	0,05	5,50
62	15,00	51,47	0,04	5,88
80	10,00	52,13	0,02	5,90
100	10,00	52,13	0,02	5,95
120	8,00	52,40	0,02	6,00
150	4,00	52,93	0,01	6,07
180	9,00	52,27	0,02	6,30
213	9,00	52,27	0,02	6,00
247	9,00	52,27	0,02	6,31
270	9,00	52,27	0,02	6,52
300	9,00	52,27	0,02	6,58
360	14,00	51,60	0,03	6,57

TABELA B.2. Curvas de ruptura em leito fixo para a remoção de chumbo pela zeólita.

10 mL/min e diâmetro 0,55 mm						50 mL/min e diâmetro 0,55 mm					
t (min)	pH	Ci (ppm)	Ci/Co	Q (mg/g)	Vol (mL)	t (min)	pH	Ci (ppm)	Ci/Co	Q (mg/g)	Vol (mL)
0	3,00	914,4	1,00	-	0,00	0	3,01	1002	1,00	-	0,00
5	8,14	0,000	0,00	1,62	56	2	6,24	2	0,00	2,84	100
20	7,01	0,110	0,00	9,70	224	5	5,54	46	0,05	8,33	250
40	6,56	0,130	0,00	12,93	448	10	4,33	245	0,24	12,17	500
60	6,00	5,950	0,01	12,89	672	15	3,74	403	0,40	9,63	750
90	4,48	1674	0,18	17,56	1008	20	3,49	524	0,52	7,65	1000
120,5	3,76	4032	0,44	13,57	1349,6	25	3,38	619	0,62	6,12	1250
150	3,53	5868	0,64	8,75	1680	30	3,30	668	0,67	5,09	1500
180	3,42	6921	0,76	5,83	2016	35	3,26	719	0,72	4,38	1750
210	3,36	7605	0,83	3,99	2352	40	3,22	781	0,78	3,58	2000
240	3,30	8181	0,89	2,65	2688	45	3,19	830	0,83	2,79	2250
270	3,29	8478	0,93	1,73	3024	50	3,18	838	0,84	2,39	2500
300	3,27	8649	0,95	1,23	3360	55	3,19	843	0,84	2,29	2750
330	3,24	8757	0,96	0,94	3696	60	3,13	874	0,87	2,04	3000
360	3,27	8712	0,95	0,87	4032	65	3,13	891	0,89	1,70	3250
390	3,22	9135	1,00	0,47	4368	70	3,12	903	0,90	1,49	3500
420	3,22	9117	1,00	0,04	4704	80	3,09	951	0,95	2,13	4000
444,5	3,20	9144	1,00	0,02	4978,4	90	3,09	959	0,96	1,34	4500
94,78						95	3,06	953	0,95	0,65	4750
						76,61					

10 mL/min e diâmetro 0,78 mm						50 mL/min e diâmetro 0,78 mm					
t (min)	pH	Ci (ppm)	Ci/Co	Q (mg/g)	Vol (mL)	t (min)	pH	Ci (ppm)	Ci/Co	Q (mg/g)	Vol (mL)
0	3,03	1013	1,00	-	0	0	3,03	999	1,00	-	0,00
5	7,97	0,01	0,00	1,41	50	2	6,24	49	0,05	2,70	106
20	6,66	0,01	0,00	8,44	200	3	5,54	92	0,09	2,64	159
40	6,37	1,76	0,00	11,25	400	5	4,33	202	0,20	4,84	265
60	5,41	41	0,04	11,02	600	7	3,74	300	0,30	4,25	371
90	3,93	203	0,20	14,85	900	10	3,49	425	0,43	5,42	530
120	3,53	406	0,40	11,81	1200	12,25	3,38	500	0,50	3,43	649,25
150	3,37	537	0,53	9,03	1500	15	3,3	555	0,56	3,68	795
180	3,28	650	0,64	6,99	1800	20	3,26	610	0,61	5,92	1060
210	3,25	722	0,71	5,45	2100	25	3,22	668	0,67	5,11	1325
241	3,15	773	0,76	4,57	2410	30	3,19	711	0,71	4,40	1590
270	3,15	819	0,81	3,50	2700	35	3,18	753	0,75	3,79	1855
300	3,15	850	0,84	2,98	3000	40	3,19	755	0,76	3,48	2120
330	3,11	899	0,89	2,31	3300	50	3,13	823	0,82	5,97	2650
360	3,12	921	0,91	1,72	3600	60	3,13	839	0,84	4,77	3180
393	3,12	927	0,92	1,63	3930	70	3,12	870	0,87	4,11	3710
420	3,10	935	0,92	1,23	4200	80	3,09	878	0,88	3,55	4240
450	3,12	981	0,97	0,92	4500	90	3,09	920	0,92	2,84	4770
465	3,15	985	0,97	0,25	4650	95	3,06	926	0,93	1,08	5035
					99,33						71,98

30 mL/min e diâmetro 0,65 mm - 1						30 mL/min e diâmetro 0,65 mm - 2					
t (min)	pH	Ci (ppm)	Ci/Co	Q (mg/g)	Vol (mL)	t (min)	pH	Ci (ppm)	Ci/Co	Q (mg/g)	Vol (mL)
0	3,05	1009	1,00	-	0	0	3,02	1013	1,00	-	0
1	8	0,5	0,00	0,86	30	1	7,49	0	0,00	0,83	30
2	7,05	0,28	0,00	1,72	60	2	7,08	0	0,00	1,66	60
3	6,7	0,47	0,00	1,72	90	3	6,85	0	0,00	1,66	90
4	6,55	0,9	0,00	1,72	120	4	6,70	0	0,00	1,66	120
5	6,33	1,62	0,00	1,72	150	5	6,52	1	0,00	1,66	150
7	6,05	5	0,00	3,43	210	7	6,28	2	0,00	3,32	210
10	5,85	29	0,03	5,07	300	10	6,02	10	0,01	4,95	300
12	5,68	47	0,05	3,31	360	12	5,89	25	0,02	3,26	360
15	5,24	94	0,09	4,80	450	15	5,60	68	0,07	4,75	450
20	4,43	210	0,21	7,30	600	20	4,70	174	0,17	7,31	600
25	3,91	333	0,33	6,29	750	25	4,07	283	0,28	6,43	750
30	3,75	422	0,42	5,38	900	30	3,76	404	0,40	5,49	900
40	3,5	538	0,53	9,02	1200	40	3,47	554	0,55	8,75	1200
50	3,41	636	0,63	7,19	1500	50	3,35	637	0,63	6,84	1500
60	3,33	701	0,69	5,80	1800	60	3,26	703	0,69	5,62	1800
80	3,2	788	0,78	9,02	2400	80	3,25	793	0,78	8,69	2400
100	3,19	845	0,84	6,56	3000	100	3,19	875	0,86	5,87	3000
120	3,12	885	0,88	4,91	3600	120	3,15	898	0,89	4,15	3600
140	3,11	930	0,92	3,46	4200	140	3,14	943	0,93	3,03	4200
160	3,13	930	0,92	2,69	4800	160	3,13	973	0,96	1,80	4800
					91,97						87,73

30 mL/min e diâmetro 0,65 mm - 3					
t (min)	pH	Ci (ppm)	Ci/Co	Q (mg/g)	Vol (mL)
0	3,06	1034,392	1,00	-	0
1	7,35	0,33	0,00	0,84	30
2	6,86	0,16	0,00	1,67	60
3	6,71	0,3	0,00	1,67	90
4	6,54	0,46	0,00	1,67	120
5	6,39	0,87	0,00	1,67	150
7	6,29	2,58	0,00	3,34	210
10	6,08	10,5	0,01	4,99	300
12	5,88	45	0,04	3,26	360
15	5,54	76	0,07	4,73	450
20	4,60	180	0,17	7,33	600
25	4,01	294	0,28	6,45	750
30	3,78	395	0,38	5,58	900
40	3,44	536	0,52	9,20	1200
50	3,36	642	0,62	7,21	1500
60	3,30	704	0,68	5,85	1800
80	3,25	816	0,79	8,88	2400
100	3,27	859	0,83	6,37	3000
120	3,19	903	0,87	4,96	3600
140	3,17	927	0,90	3,86	4200
160	3,19	990	0,96	2,46	4800
				91,99	