

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - UNICAMP

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA - FEQ

ENGENHARIA DE PROCESSOS - DTF

**REMOÇÃO DE CÁDMIO, CHUMBO E COBRE UTILIZANDO
ZEÓLITA NATURAL CLINOPTILOLITA EM COLUNA DE
LEITO FIXO**

Autora: Sirlei Jaiana Kleinübing

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

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia de Química da Universidade Estadual de Campinas, para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Química.

Campinas - SP

2006

UNIDADE	BC
Nº CHAMADA	
TITULO	UNICAMP
	K674r
V	EX
TOMBO BC	70008
PROC.	6.123-06
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	11,00
DATA	13.9.06

BIB ID: 336416

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

K674r Kleinübing, Silei Jaiana
Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural clinoptilolita em coluna de leito fixo / Silei Jaiana Kleinübing.--Campinas, SP: [s.n.], 2006.

Orientador: Meuris Gurgel Carlos da Silva
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Adsorção. 2. Zeolitos. 3. Metais pesados. 4. Modelos matemáticos. I. Silva, Meuris Gurgel Carlos da. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Titulo em Inglês: Cadmiun lead and Cooper removal using zeolite clinoptilolite in a fixed bed column

Palavras-chave em Inglês: Adsorption, Metals mixture, Zeolite clinoptilolite, Fixed bded, Modeling

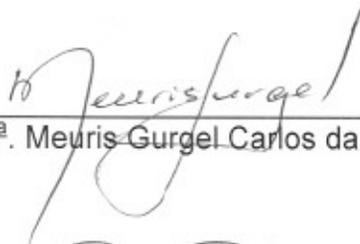
Área de concentração: Engenharia de processos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Marcelino Luiz Gimenes e Ana Paula Brescancini Rabelo

Data da defesa: 28/07/2006

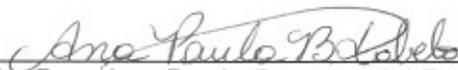
Dissertação de mestrado defendida por Sirlei Jaiana Kleinübing aprovada em 28 de julho de 2006 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof^ª. Dr^ª. Meuris Gurgel Carlos da Silva – UNICAMP/FEQ

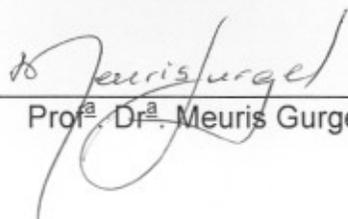


Prof. Dr. Marcelino Luiz Gimenes – UEM/DEQ



Profa. Dra. Ana Paula Brescancini Rabelo – PUC/MG

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado de **Sirlei Jaiana Kleinübing** em Engenharia Química.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Meuris Gurgel', is written over a horizontal line. The signature is fluid and cursive, with the first letter 'M' being particularly large and stylized.

Prof.^a Dr.^a Meuris Gurgel Carlos da Silva

Dedico a **Deus**, a Ele devo a força nas horas em que o desânimo e a saudade ameaçaram a continuidade deste trabalho. Aos meus adoráveis pais Matilde e Armin Walter, as minhas irmãs Diana e Adriana e ao Edson, minha família, o que tenho de mais precioso, que apoiou e compreendeu meus momentos de ausência sempre me amando acima de qualquer coisa. Ao meu namorado Guilherme com amor.

AGRADECIMENTOS

Em especial, agradeço à minha orientadora Prof^a. Meuris, pela amizade, dedicação, orientação e confiança durante a realização deste trabalho.

Ao meu padrinho, Inácio, que muito contribuiu durante toda a minha vida.

Agradeço ao Laércio, com muito carinho, por ter acreditado nos meus sonhos, me ajudado e me incentivado, obrigada por tudo.

Às grandes amigas, Valdiane, Mirla e Márcia, por terem me acolhido e me ajudado a superar a saudade de casa, tenho vocês como irmãs.

Ao grupo LEA, grandes amigos, agradeço pelos momentos de descontração e discussões a cerca do trabalho, Cris, Mônica, Carlo, Fernando e ainda aos alunos de iniciação científica Marcelo, Natália e Juliana.

Aos amigos Paulo, Marta, Ariana, Regina, Marcílio, Renata, Rodrigo, Igor, Kalinca Marcel e Marcio.

À Capes pelo apoio financeiro.

À Faculdade de Engenharia Química.

RESUMO

Neste trabalho foi estudada a remoção do íon cádmio, chumbo e cobre pela zeólita natural Clinoptilolita. Este estudo foi realizado em coluna de leito fixo construído em acrílico nas dimensões de 13,3 cm de altura e 1,4 cm de diâmetro interno. O estudo de pH foi feito visando a determinação dos valores no qual não ocorre à precipitação dos metais, sendo adotado o pH de 5,0. Utilizou-se a técnica de planejamento experimental 2^2 com 3 pontos centrais para o estudo do processo de adsorção de cada metal individualmente, avaliando as variáveis, vazão de operação e concentração de alimentação na resposta capacidade total de metal removida. Foram efetuados vários planejamentos experimentais, o planejamento 1 foi realizado para o cádmio, nas condições de concentração de 200 e 600 ppm e vazão de 10 e 50mL/min, no entanto os resultados não foram satisfatórios. Definiu-se então o planejamento experimental 2, nas condições de 400 e 600 ppm e 15 e 25 mL/min, para cádmio, chumbo e cobre, encontrando-se a variável concentração como sendo a mais significativa e maior quantidade de metal é removido em maior concentração. Fez-se análise da zona de transferência de massa (ZTM) para o processo de adsorção de chumbo, mantendo a concentração constante e variando a vazão de operação, a vazão com menor valor de ZTM foi de 20mL/min. Os dados de equilíbrio foram correlacionados utilizando isoterma de Langmuir, encontrou-se para o chumbo: $q_{\max} = 200,54$ mg de chumbo/g de zeólita, $b = 0,00223$ mg/L; para o cádmio: $q_{\max} = 84$ mg de cádmio/g de zeólita, $b = 0,0022$ mg/L e para o cobre $q_{\max} = 70,44$ mg de cobre/g de zeólita, $b = 0,0021$ mg/L. O modelo matemático utilizado para o ajuste dos resultados experimentais foi proposto por Silva, 2001. Para o cádmio, chumbo e cobre, foram realizadas simulações onde os parâmetros de equilíbrio foram obtidos de forma dinâmica e com os dados obtidos por Zambon (2003), obtidos em batelada, para o chumbo. Os resultados das simulações foram satisfatórios para sistema dinâmico com todos os metais. Para o chumbo foi feita também simulações para os dados de equilíbrio obtidos em sistema batelada, no entanto não foram satisfatórias. A transferência de massa no sólido (K) foi influenciada pela concentração inicial de todos os metais nas faixas estudadas. Os ensaios de mistura foram realizados na vazão de 15mL/min e na concentração total de 600 ppm (frações de 1/3 e 2/3). Estes dados foram analisados de duas formas, inicialmente foi avaliado o efeito sinérgico entre os metais e em seguida foi feito um Planejamento Centróide Simplex. Através da análise do efeito sinérgico observou-se que quando o chumbo está influenciando a remoção dos demais metais ocorre uma

queda na quantidade de remoção destes metais maior que 60%, enquanto a presença dos outros metais na remoção de chumbo acarreta uma redução de no máximo 25,24%. O planejamento Centróide Simplex mostrou que a composição de chumbo é a variável mais significativa, maior quantidade total de remoção ocorre em maiores concentrações de chumbo. A variável composição de cádmio e cobre também apresentam um efeito significativo e positivo, assim como a mistura dos três metais, as misturas dois a dois de Cd+Cu e Cd+Pb exercem um efeito significativo e negativo na capacidade de remoção.

Palavras chaves: adsorção, mistura de metais, zeólita clinoptilolita, leito fixo, modelagem.

ABSTRACT

The removal of cadmium, lead and copper using natural zeolite Clinoptilolite was studied in a 13,3 cm height and 1,4 cm internal diameter fixed bed column. A preliminary pH study was developed in order to determinate the range in which ionic metal precipitation does not occur and pH 5 was found to be the adequate value for this purpose. A factorial design 2^2 with 3 center points was established in order to study the adsorption process of each metal individually with what concerns the influence of the operation flow rate and feed concentration over the total metal removal capacity. The experimental design 1 was conducted to study cadmium removal. The lower values of flow rate and concentration factors were 10 mL/min and 200 ppm whereas the high values were 50 mL/min and 600 ppm respectively. The results were not satisfactory and a new design was set. The new experimental design 2 set lower factors to 15 mL/min and 400 ppm and higher values to 25mL/min and 600 ppm for cadmium, lead and copper removal analysis. Concentration was found to be the most significant factor in the metals removal whilst higher concentrations result in higher metal removal. The mass transfer zone (MTZ) was analyzed for the lead adsorption process, keeping the concentration constant and varying the flow rate. The lowest MTZ value was obtained with a flow rate of 20mL/min. The equilibrium data were correlated using Langmuir's isotherm model. The constants obtained were for lead removal: $q_{\max} = 200,54$ mg of Lead/g of zeolite, $b = 0,00223$ mg/L; for cadmium removal: $q_{\max} = 84$ mg of cadmium /g of zeolite, $b = 0,0022$ mg/L and for copper removal: $q_{\max} = 70,44$ mg of copper/g of zeolite, $b = 0,0021$ mg/L. The model used to adjust the experimental results was proposed by Silva, 2001. Simulations were made on cadmium, lead and copper removal breakthrough curves. The equilibrium parameters used were based on experimental data obtained for the dynamic adsorption process of cadmium, lead and copper of the present work as well as Zambon's (2003) batch lead adsorption. The simulation results involving the dynamic parameter data were satisfactory for all the metals studied. In the case of lead simulations were also done based on the batch parameters and the results were not satisfactory. The mass transfer in the solid (K) was influenced by the initial concentration of all the metals in the studied range. The mixture tests were done using 15mL/min flow rate and a total metal concentration of 600ppm (1/3 and 2/3 fractions). These data were analyzed in two distinct ways: first the metals synergic effects were evaluated, then a simplex-centroid design was developed. Through the analyzes of the synergic

effects it was possible to notice that when the lead is present in the mixture with the other metals there is a great drop in their removal quantity up to more than 60%. The presence of the other metals in lead removal results in a removal capacity reduction of in to maximum of 25.24%. The simplex-centroid design indicated the lead is the most significant component in the mixture for total metal removal, the greater the lead concentration the greater the total metal capacity removal is achieved. Cadmium and copper compositions also showed a significant positive effect over as well as the mixture of the three metals. The mixture of two metals of Cd+Cu and Cd+Pb on the other hand have a negative effect over the capacity removal.

Key Words: adsorption, metals mixture, zeolite clinoptilolite, fixed bed, modeling.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	I
ÍNDICE DE FIGURAS	IV
ÍNDICE DE TABELAS	VI
NOMENCLATURA	VIII
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	10
1.1. <i>INTRODUÇÃO</i>	10
1.2. <i>OBJETIVOS</i>	12
1.3. <i>APRESENTAÇÃO DO TRABALHO</i>	12
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1. <i>METAIS PESADOS</i>	14
2.2. <i>ADSORVENTE: ZEÓLITA NATURAL CLINOPTILOLITA</i>	17
2.3. <i>O FENÔMENO DE ADSORÇÃO E TROCA IÔNICA</i>	20
2.4. <i>ISOTERMA DE ADSORÇÃO</i>	21
2.4.1 <i>Isoterma de Langmuir</i>	23
2.4.2 <i>Isoterma de Freundlich</i>	24
2.5. <i>REMOÇÃO DINÂMICA POR ADSORÇÃO OU TROCA IÔNICA EM COLUNA DE LEITO FIXO</i>	25
2.5.1 <i>Curva de Ruptura</i>	26
2.6. <i>MODELO MATEMÁTICO PARA ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO</i>	28
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1. <i>MATERIAIS E EQUIPAMENTOS</i>	30
3.2. <i>CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE</i>	30
3.3. <i>TESTE DE PRECIPITAÇÃO DOS METAIS</i>	31
3.4. <i>DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL NA COLUNA DE LEITO FIXO</i>	32

3.5. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL – ENSAIOS MONOCOMPONENTES.....	34
3.6. CÁLCULO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DA COLUNA	35
3.7. ANÁLISE DA ZONA DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA (ZTM).....	36
3.8. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	37
3.9. DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE DO LEITO.....	37
3.10. MODELO MATEMÁTICO	38
3.11. ANÁLISE DOS ENSAIOS DE MISTURA DOS METAIS.....	41
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
4.1. TESTE DE PRECIPITAÇÃO DOS METAIS.....	42
4.2. ADSORÇÃO DE CÁDMIO DE ACORDO COM PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 1 e 2.....	43
4.2.1 Planejamento experimental 1.....	43
4.2.2 Planejamento experimental 2.....	46
4.3. ZONA DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA (ZTM) PARA A ADSORÇÃO DE CHUMBO EM ZEÓLITA CLINOPTILOLITA	49
4.4. ADSORÇÃO DE CHUMBO DE ACORDO COM PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2	51
4.5. ADSORÇÃO DE COBRE DE ACORDO COM PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2	55
4.6. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO PARA OS METAIS CÁDMIO, CHUMBO E COBRE.....	58
4.7. SIMULAÇÃO DAS CURVAS DE RUPTURA.....	62
4.7.1 Simulação das curvas de ruptura para o Cádmio.....	62
4.7.2 Simulação das curvas de ruptura para o Chumbo.....	64
4.7.3 Simulação das curvas de ruptura para o Cobre.....	67
4.8. ANÁLISE DOS ENSAIOS DE MISTURA DOS METAIS.....	69
4.8.1 Efeito sinérgico entre os metais	69
4.8.2 Planejamento Centróide Simplex	74
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES	78
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	82

<i>ANEXO A</i>	86
<i>ANEXO B</i>	88
<i>ANEXO C</i>	90
<i>ANEXO D</i>	92

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2. 1 - TIPOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO (McCABE, SMITH E HARRIOT, 2001).....	22
FIGURA 2. 2 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO MOVIMENTO DA ZONA DE TRANSFERÊNCIA DE ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO, (BARROS <i>ET AL.</i> , 2001)	27
FIGURA 2. 3 - CURVAS DE RUPTURA PARA (A) ZONA DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA ESTREITA E (B) ZONA DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA MAIS AMPLA	27
FIGURA 3. 1 - ESQUEMA DA COLUNA DE LEITO FIXO MONTADA.....	32
FIGURA 3. 2 - VARIAÇÃO DA PRESSÃO NA COLUNA (DIÂMETRO MÉDIO DA ZEÓLITA: 0,65 MM)	33
FIGURA 4. 1 RESULTADO DO TESTE DE PRECIPITAÇÃO DOS METAIS	42
FIGURA 4. 2 - CURVAS DE RUPTURA PARA O Cd SEGUNDO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 1	44
FIGURA 4. 3 - DIAGRAMA DE PARETO OBTIDO PARA O PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 1 PARA O CÁDMIO	44
FIGURA 4. 4 - CURVAS DE RUPTURA PARA O Cd SEGUNDO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2	47
FIGURA 4. 5 - DIAGRAMA DE PARETO, DE ACORDO COM PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2 PARA O CÁDMIO	47
FIGURA 4. 6 - RELAÇÃO ENTRE AS RESPOSTAS PREVISTAS PELO MODELO E AS RESPOSTAS OBSERVADAS NO PROCESSO PARA O CÁDMIO	48
FIGURA 4. 7 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (A) E CURVAS DE NÍVEL (B) PARA ADSORÇÃO DE CÁDMIO EM ZEÓLITA.....	49
FIGURA 4. 8 - CURVAS DE RUPTURA PARA O SISTEMA Pb – ZEÓLITA EM DIFERENTES VAZÕES.....	50
FIGURA 4. 9 - CURVAS DE RUPTURA SEGUNDO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2	52
FIGURA 4. 10 - DIAGRAMA DE PARETO DE ACORDO COM PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA O CHUMBO	53
FIGURA 4. 11 - RELAÇÃO ENTRE AS RESPOSTAS PREVISTAS PELO MODELO E AS RESPOSTAS OBSERVADAS NO PROCESSO PARA O CHUMBO	54
FIGURA 4. 12 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (A) E CURVAS DE NÍVEL (B) PARA ADSORÇÃO DE CHUMBO EM ZEÓLITA	55
FIGURA 4. 13 - CURVAS DE RUPTURA SEGUNDO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2	55

FIGURA 4. 14 - DIAGRAMA DE PARETO OBTIDO DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA O COBRE	57
FIGURA 4. 15 - RELAÇÃO ENTRE AS RESPOSTAS PREVISTAS PELO MODELO E AS RESPOSTAS OBSERVADAS NO PROCESSO.....	57
FIGURA 4. 16 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (A) E CURVAS DE NÍVEL (B) PARA ADSORÇÃO DE COBRE EM ZEÓLITA	58
FIGURA 4. 17 - ISOTERMAS AJUSTADAS PELO MODELO DE LANGMUIR (A) PARA O CÁDMIO (C) PARA O CHUMBO (E) PARA O COBRE E PELO MODELO DE FREUNDLICH (B) PARA O CÁDMIO (D) PARA O CHUMBO E (F) PARA O COBRE.	61
FIGURA 4. 18 - CURVAS DE RUPTURA EXPERIMENTAIS E SIMULADAS PARA O CÁDMIO USANDO OS PARÂMETROS DO MODELO DE LANGMUIR.....	63
FIGURA 4. 19 - CURVAS DE RUPTURA EXPERIMENTAL E SIMULADA PARA O CHUMBO USANDO OS PARÂMETROS DO MODELO DE LANGMUIR OBTIDOS PARA O SISTEMA DINÂMICO E BATELADA	65
FIGURA 4. 20 - CURVAS DE RUPTURA EXPERIMENTAL E SIMULADA PARA O COBRE USANDO OS PARÂMETROS DO MODELO DE LANGMUIR.....	68
FIGURA 4. 21 - CURVAS DE RUPTURA PARA MISTURA DE METAIS CD E PB: (A) CD (200 PPM) + PB (400 PPM) E PB (400 PPM) (B) CD (400 PPM) + PB (200 PPM) E CD (400 PPM).....	70
FIGURA 4. 22 - CURVAS DE RUPTURA PARA MISTURA DE METAIS CU E PB: (A) CU (200 PPM) + PB (400 PPM) E PB PURO(400 PPM) (B) CU (400 PPM) + PB (200 PPM) E CU PURO (400 PPM)	71
FIGURA 4. 23 - CURVAS DE RUPTURA PARA MISTURA DE METAIS CU E CD: (A) CU (200 PPM) + CD (400 PPM) E CD PURO (400 PPM) (B) CU (400 PPM) + CD (200 PPM) E CU PURO (400 PPM) ...	72
FIGURA 4. 24 - CURVAS DE RUPTURA PARA MISTURA DE METAIS PB (200 PPM) + CD (200 PPM) + CU (200 PPM)	73
FIGURA 4. 25 - DIAGRAMA DE PARETO OBTIDO PARA O PLANEJAMENTO CENTRÓIDE SIMPLEX PARA MISTURA DOS METAIS	75
FIGURA 4. 26 - RELAÇÃO ENTRE AS RESPOSTAS PREVISTAS PELO MODELO E AS RESPOSTAS OBSERVADAS NO PROCESSO.....	76
FIGURA 4. 27 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (A) E CURVAS DE NÍVEL (B) PARA O MODELO CÚBICO ESPECIAL	77

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 2.1 – ALGUNS DOS SETORES INDUSTRIAIS GERADORES DE EFLUENTES CONTENDO METAIS PESADOS	15
TABELA 2.2 – PRINCIPAIS ZEÓLITAS NATURAIS	18
TABELA 3. 1 - CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DA ZEÓLITA CLINOPTILOLITA TSM 140.....	31
TABELA 3. 2 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA ZEÓLITA CLINOPTILOLITA TSM 140.....	31
TABELA 3. 3 - MATRIZ DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL UTILIZADA NOS ENSAIOS DE ADSORÇÃO	34
TABELA 3. 4 - PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 1, PARA A ADSORÇÃO DE CÁDMIO EM ZEÓLITA CLINOPTILOLITA EM COLUNA DE LEITO FIXO.....	35
TABELA 3. 5 - PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2, PARA A ADSORÇÃO DO METAL DE ESTUDO EM ZEÓLITA CLINOPTILOLITA EM COLUNA DE LEITO FIXO.....	35
TABELA 3. 6 - MATRIZ DE PLANEJAMENTO PARA MISTURA DOS METAIS CÁDMIO, COBRE E CHUMBO	41
TABELA 4. 1 - CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE Cd PELA ZEÓLITA CLINOPTILOLITA EM COLUNA DE LEITO FIXO, SEGUNDO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 1	43
TABELA 4. 2 - CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE CÁDMIO PELA ZEÓLITA CLINOPTILOLITA EM COLUNA DE LEITO FIXO, SEGUNDO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2	46
TABELA 4. 3 - VALORES DOS PARÂMETROS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA PARA ADSORÇÃO DE CHUMBO EM ZEÓLITA CLINOPTILOLITA	51
TABELA 4. 4 - CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE CHUMBO PELA ZEÓLITA CLINOPTILOLITA EM COLUNA DE LEITO FIXO, SEGUNDO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2	52
TABELA 4. 5 - CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE COBRE PELA ZEÓLITA CLINOPTILOLITA EM COLUNA DE LEITO FIXO, SEGUNDO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2	56
TABELA 4. 6 - CAPACIDADE DE REMOÇÃO DE CÁDMIO, CHUMBO E COBRE.....	59
TABELA 4. 7 - PARÂMETROS OBTIDOS PELA REGRESSÃO NÃO-LINEAR: PARÂMETROS DE EQUILÍBRIO DE LANGMUIR E FREUNDLICH.....	59
TABELA 4. 8 - VALORES DOS COEFICIENTES GLOBAIS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA E DISPERSÃO AXIAL PARA A SIMULAÇÃO DO CÁDMIO	64

TABELA 4. 9 - VALORES DOS COEFICIENTES GLOBAIS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA E DISPERSÃO AXIAL PARA A SIMULAÇÃO DO CHUMBO ESTIMADO EM SISTEMA DINÂMICO E BATELADA.....	67
TABELA 4. 10 - VALORES DOS COEFICIENTES GLOBAIS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA E DISPERSÃO AXIAL PARA A SIMULAÇÃO DO COBRE.....	69
TABELA 4. 11 - QUANTIDADE DE METAL REMOVIDO NAS DIVERSAS CONDIÇÕES DE MISTURA.....	69
TABELA 4. 12 - CAPACIDADE DE REMOÇÃO DOS METAIS PESADOS SEGUNDO PLANEJAMENTO CENTRÓIDE SIMPLEX.....	74
TABELA 4. 13 - ANOVA PARA O MODELO CÚBICO ESPECIAL	76

NOMENCLATURA

- b - constante da isoterma de Langmuir, relacionada com a energia de adsorção (L/mg de metal);
- C_0 - concentração de metal na fase líquida em equilíbrio, que é igual à concentração inicial (mg de metal/volume de solução);
- C^0 - concentração da alimentação do metal na fase fluida (ppm);
- $C|_{z=L}$ - concentração do metal na saída da coluna (ppm);
- $C_{saída}^{Exp}$ - concentração da espécie j na saída da coluna medida experimentalmente (ppm);
- $C_{saída}^{Mod}$ - concentração da espécie j na saída da coluna determinada pela solução do modelo (ppm);
- D_L - coeficiente de dispersão axial (cm^2/min);
- H_u - altura útil da coluna (cm);
- H_t - altura total da coluna (cm);
- K_d - constante relacionada à capacidade do adsorvente;
- K - coeficiente global de transferência de massa do metal no adsorvente (min^{-1});
- L - comprimento do leito (cm);
- M - cátion de valência n;
- m_a - número de moléculas de água;
- m - massa seca de zeólita (g de zeólita);
- n - constante relacionada à intensidade de adsorção;
- np - número de pontos experimentais
- P_{eb} - número de Peclet do leito;
- q_0 - Concentração de saturação do trocador por volume do leito (ppm);
- q - concentração de chumbo na partícula adsorvente (ppm);
- q^* - quantidade de metal adsorvida em solução em equilíbrio por unidade de massa, (mg de metal/g de adsorvente);
- q_{max} - quantidade máxima de metal adsorvida em solução por unidade de massa para formar uma monocamada completa de adsorção, (mg de metal/g de adsorvente);
- q_u - capacidade de adsorção do metal até a ruptura do leito (mg de metal/g de zeólita);

St_D - número de Stanton;
 t_t - tempo de saturação (min);
 t - tempo (min);
 t_b - tempo até o ponto de ruptura (min);
 t_u - tempo equivalente à capacidade útil do leito (min);
 u - velocidade (cm/min);
 V - vazão volumétrica da solução (cm³/min);
 V_v - volume de vazios do leito (cm³);
 V_L - volume do leito (cm³);
 $x + y$ - número de tetraedros por célula unitária;
 z - coordenada espacial na direção da altura do leito (cm).

Gregas

ε_L - porosidade do leito;
 ε_b - fração de vazios do leito;
 ρ_b - densidade do leito (g/L);
 τ - tempo adimensional;
 ξ - coordenada axial adimensional.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. INTRODUÇÃO

A conscientização da sociedade moderna, em relação às conseqüências da poluição ambiental provocada pelas mais diversas atividades antropogênicas, tem se tornado cada vez maior. O elevado índice de industrialização e o crescimento populacional dos grandes centros urbanos podem ser apontados como sendo os principais fatores responsáveis pelo aumento dos níveis ambientais destes poluentes.

Resíduos com concentração de metais pesados têm exigido cuidados especiais. O alto nível de periculosidade quanto à contaminação de lençóis freáticos e cursos de água e quanto aos males causados ao ser humano e outras formas de vida tem se destacado. A maioria dos elementos conhecidos como metais pesados é responsável por inúmeras enfermidades, desde simples alergia até problemas respiratórios, e em algumas situações podem levar à morte. Existem ainda evidências concretas que mostram que muitos destes metais são cancerígenos, mutagênicos e teratogênicos (Homem, 2001).

De acordo com a Organização Mundial de Saúde (1984) os metais que mais preocupam são o alumínio, cromo, manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco, cádmio, mercúrio e o chumbo.

Para a remoção de metais pesados de resíduos industriais, pode-se utilizar os seguintes processos: neutralização, precipitação química, oxi-redução, técnicas eletroquímicas, troca-iônica usando solventes orgânicos ou resinas sintéticas, carvão ativado e sofisticadas tecnologias com emprego de membranas. No entanto, estes processos mostram-se ineficientes ou com elevado custo quando aplicados a efluentes com concentrações muito baixas de metais, menores que 100mg/L (Matheickal e Yu, 1999).

Desta forma, o estudo de novas tecnologias e processos para remoção de metais pesados tem sido proposto. Dentre estes a adsorção vem se destacando como alternativa de tratamento de efluentes industriais contendo metais pesados. Os processos, na sua maioria, envolvem a remoção em adsorventes como a quitosana, algas, argilas, zeólitas e resinas trocadoras de íons, destacando-se um grande número de trabalhos dedicados ao estudo da zeólita, pelos resultados promissores obtidos.

As propriedades de adsorção das zeólitas resultam de sua capacidade de troca iônica (Bailey *et al.*, 1999), que ocorre pela 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. No contato entre o material com a solução eletrolítica, o cátion zeolítico pode ser removido dos sítios e trocado por outros cátions da solução (Dyer, 1988), tais como chumbo, cádmio, cobre, zinco e manganês (Bailey *et al.*, 1999; Groffman *et al.*, 1992).

Os cátions trocáveis da zeólita (sódio, potássio e cálcio) são inofensivos, o que os torna adequados à remoção de metais pesados indesejáveis presentes nos efluentes industriais (Curkovic *et al.*, 1997). Entre as zeólitas naturais, a clinoptilolita, uma zeólita natural do grupo heulandita, é a mais abundante dentre aproximadamente 40 espécies naturais de zeólitas (Breck, 1974).

A maioria dos processos de adsorção são realizados em sistema de leito fixo. Este tipo de sistema operacional apresenta como vantagens o pequeno espaço, a possibilidade de tratamento de grandes volumes de efluentes de forma contínua e variações na concentração de metais na alimentação (Costa, 1998).

O projeto de equipamentos de processos de separação, tais como colunas de adsorção, é realizado geralmente mediante o emprego de modelos matemáticos. A validação do modelo é realizada utilizando dados experimentais em escala laboratorial, desta forma reduzindo custo operacional e de processo (Silva, 2001).

As condições de equilíbrio de troca iônica ou adsorção podem ser apresentadas de forma dinâmica ou em batelada, em muitos casos as isotermas são investigadas por sistemas em batelada, o que pode não representar o mecanismo de retenção observado em sistemas contínuos (Barros, 2001).

A maioria dos processos industriais contem mais de um metal tóxico, conseqüentemente a adsorção envolve competitividade na troca de íons pelo modo com que estes metais competem por um número limite de região de retenção sobre o adsorvente. Com isso o tempo de operação da coluna é determinado pelo metal com menor afinidade presente na alimentação.

1.2. OBJETIVOS

Dentro deste contexto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o processo de remoção de cádmio, chumbo, cobre individualmente e em misturas, cádmio/chumbo, cádmio/cobre, chumbo/cobre e cádmio/chumbo/cobre, tendo como sólido adsorvente a zeólita natural clinoptilolita utilizando um sistema de leito fixo.

O objetivo geral encontra-se dividido nos seguintes objetivos específicos:

- Avaliação do pH de precipitação dos metais cádmio, cobre e chumbo, a fim de determinar valores de pH que não afetem os valores de remoção dos metais no processo de adsorção;
- Avaliação dos efeitos da concentração inicial e vazão de alimentação no processo de adsorção, utilizando a técnica de planejamento fatorial 2^2 com três pontos centrais, para cada metal isoladamente;
- Estudo cinético e de equilíbrio dos metais isoladamente, em regime contínuo;
- Ajuste de modelo matemático de simulação da dinâmica de adsorção em sistema simples, para o cádmio, cobre e chumbo;
- Estudo da remoção de mistura de metais através um estudo de sinergia entre os metais e utilizando a metodologia de Planejamento Centróide Simplex.

1.3. APRESENTAÇÃO DO TRABALHO

Capítulo 1: Apresentação do tema de estudo e objetivos.

Capítulo 2: Revisão bibliográfica pertinente ao assunto da pesquisa, abordando alguns temas como: metais pesados (cádmio, chumbo e cobre), zeólita clinoptilolita, fenômeno de adsorção e

troca iônica, isoterma de adsorção, remoção dinâmica em coluna de leito fixo (curva de ruptura), modelo matemático desenvolvido por Silva (2001).

Capítulo 3: Descrição dos materiais e métodos utilizados para execução do trabalho. Metodologia utilizada, envolvendo: teste de precipitação dos metais, planejamento experimental 2^2 com ponto central, análise da zona de transferência de massa, isoterma de adsorção, modelagem matemática a partir do modelo de Silva (2001), estudo dos ensaios de mistura dos metais, estes dados foram analisados de duas formas, inicialmente foi avaliado o efeito sinérgico entre os metais e em seguida foi feito um Planejamento Centróide Simplex.

Capítulo 4: Apresentação e interpretação dos resultados experimentais, modelagem computacional e análise estatística dos resultados.

Capítulo 5: Conclusões do trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. METAIS PESADOS

Metais pesados são elementos tais como o Pb, Hg, Cr, Ni, Cd, Cu, e Zn que possuem densidade molecular maior do que 5g/cm^3 e são geralmente associados com envenenamentos (Alloway, 1990). Os metais pesados não são biodegradáveis e tendem a se acumular em organismos vivos, causando várias doenças e desordens (Bailey, 1999). São elementos químicos que apresentam boa condução de eletricidade e cuja resistência elétrica é diretamente proporcional à temperatura absoluta (Forstner & Wittmann, 1983). Além destas características, vários metais apresentam também outras propriedades físicas comuns tais como: boa condução de calor, altas densidades, maleabilidade e ductilidade.

O termo “metais pesados” é normalmente utilizado para referir-se aos metais e metalóides, os quais estão associados com poluição e toxicidade, assim são muitas vezes denominados “metais tóxicos”. No entanto alguns desses elementos são biologicamente essenciais em baixas concentrações tais como o Co, Cu, Mn, Se e Zn (Lester, 1987).

Os principais setores industriais que têm problemas de descarga de efluente contendo metais pesados estão apresentados na Tabela 2.1. Essas indústrias mostram-se clientes potenciais para a remoção e recuperação de metais de suas águas residuárias, principalmente, devido à progressiva implantação de regulamentos mais rigorosos com relação às descargas de efluentes contendo esses contaminantes (Volesky, 2001).

O método de tratamento para remoção de metais pesados mais apropriado deve considerar o tipo de efluente e seu volume, o teor de resíduos sólidos valiosos, a toxicidade dos elementos, a possibilidade de transporte ao local de tratamento, entre outros. E ainda aspectos relacionados ao

modo de operação, à reutilização, à disposição e às leis e regulamentos existentes para cada caso (Volesky, 1990).

Tabela 2.1 – Alguns dos setores industriais geradores de efluentes contendo metais pesados

Indústria	Metais	Possíveis Interferências
Operações de mineração	Cátions: Cu, Zn, Pb, Mn, U, ... Ânions: Cr, As, Se, V, ...	Fe, Al Sulfatos, Fosfatos
Operação de galvanoplastia	Cr, Ni, Cd, Zn	Fe, Surfactantes
Processos metálicos	Cu, Zn, Mn	Fe, Al, Surfactantes
Geração de energia elétrica pela queima de carvão	Cu, Cd, Mn, Zn, ...	Fe, Al
Indústria nuclear	U, Th, Ra, Sr, Eu, Am, ...	Fe
Operações especiais	Hg, Au e metais preciosos	

Fonte: Volesky (2001).

Os efluentes industriais em geral são constituídos por uma complexa mistura de íons que no processo de adsorção competem entre si pelos sítios de ligação do material, desta forma é essencial a determinação da seletividade dos íons presentes em solução pelo material adsorvente, sendo o tempo de operação determinado pelo metal com menor afinidade presente na alimentação.

2.1.1 Cádmi

O uso de cádmio na indústria tem sido significativo somente neste século, diferentemente dos metais Pb e Cu que vêm sendo utilizado a séculos, sendo que mais da metade da quantidade de cádmio foi produzida nos últimos 20 anos (Alloway, 1990).

O cádmio é usado em uma grande variedade de processos, como na produção de pneus e plásticos que em geral consomem 20% de metal, banhos eletrolíticos, 5%, pigmentos na indústria de tintas, 25%, produção de ligas e condutores, 15%, e fabricação de baterias, 35% (Homem, 2001).

As principais vias de exposição ao Cd são os alimentos, a água para o consumo humano, ar, cigarros e exposição industrial. Se ingerido, o cádmio pode causar disfunções renais, hipertensão, lesões no fígado e danos ao trato respiratório. Se inalado, pode causar, além das enfermidades citadas, fibroses e edemas na faringe.

A Legislação Brasileira, através da Resolução CONAMA nº 357 de 17/03/2005, estabelece como limite máximo para a emissão de cádmio em efluentes o valor de 0,2 mg/L.

2.1.2 Chumbo

Dentre os metais pesados mais preocupantes, por sua toxicidade e larga utilização, encontra-se o chumbo. Este metal é utilizado principalmente na fabricação de baterias, cerca de 80%, representando 88 mil toneladas de metal, seguido pela produção de óxidos: 12%, correspondendo à geração de 13 mil toneladas e o restante é utilizado em produtos eletrônicos, ligas, soldas, munições, vidros, cerâmicas, totalizando 8% o que representa 9 mil toneladas (Balanço Mineral Brasileiro, 2001).

O envenenamento por chumbo é conhecido há séculos, sendo um elemento altamente tóxico e considerado provável carcinogênico. A contaminação pode ocorrer por via respiratória, por inalação de partículas, absorção cutânea através do contato com acetato de chumbo e chumbo orgânico, mas principalmente, por ingestão de alimentos e bebidas contaminadas.

A toxicidade aguda causada pelo chumbo provoca várias disfunções nos rins, no sistema reprodutivo, fígado, cérebro e sistema nervoso central, resultando em doenças ou morte. Doses suaves de chumbo podem causar anemias.

A Legislação Brasileira, através da Resolução CONAMA nº 357 de 17/03/2005, estabelece como limite máximo para a emissão de chumbo em efluentes o valor de 0,5 mg/L.

2.1.3 Cobre

O cobre possui propriedades como, maleabilidade, ductilidade, condutividade e resistência à corrosão, que lhe confere caráter universal em diversas aplicações, como na indústria automobilística, construção civil e em equipamentos elétricos, sendo que este último é responsável pelo consumo de mais de 50% de todo o metal utilizado na indústria. Nesta categoria deve-se incluir transformadores, geradores, equipamentos eletrônicos e de transmissão de energia (Homem, 2001).

O cobre é um elemento essencial usado em processos de formação do sangue e utilização do ferro, com um requerimento humano diário de 0,03mg/kg para adultos (Alloway, 1990). Para os seres humanos é um dos metais menos tóxicos, podendo ser considerado não tóxico em diversas situações de exposição, isso se explica devido seu caráter ácido intermediário. Em caso de toxicidade aguda, o cobre pode se alojar no cérebro, fígado, estômago e urina, os sintomas são úlcera gástrica, necroses no fígado e problemas renais.

Para os peixes, o cobre é o elemento mais tóxico depois do mercúrio, sendo que para os de água salgada esta toxicidade é amenizada devido à alta capacidade de complexação deste meio (Homem, 2001).

A Legislação Brasileira, através da Resolução CONAMA nº 357 de 17/03/2005, estabelece como limite máximo para a emissão de cobre dissolvido em efluentes o valor de 1,0 mg/L.

2.2. ADSORVENTE: ZEÓLITA NATURAL CLINOPTILOLITA

As propriedades de adsorção das zeólitas resultam de sua grande capacidade de troca iônica. Os cátions nos canais são livres para trocar com cátions em solução tais como cádmio, chumbo, cobre, zinco e manganês (Bailey *et al.*, 1999). O fato dos íons trocáveis serem inofensivos (sódio, potássio e cálcio), os torna adequados para remoção de metais pesados indesejáveis (Curkovic *et al.*, 1997).

As zeólitas englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns. São aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, principalmente sódio, potássio, magnésio e cálcio, estruturados em redes cristalinas tridimensionais, compostas de tetraedros do tipo TO_4 (T= Si, Al, B, Ge, Fe, P...) unidos por um átomo de oxigênio. Nas zeólitas mais comuns, o T representa o Si ou Al.

A fórmula química por célula unitária é representada pela relação 2.1:



sendo:

M - cátion de valência n;

m_a - número de moléculas de água;

$x + y$ - número de tetraedros por célula unitária.

As zeólitas podem também ser produzidas sinteticamente. As naturais são formadas a partir da precipitação de fluidos contidos nos poros, tal como nas ocorrências hidrotermais, ou pela alteração de vidros vulcânicos. As condições de temperatura, pressão, atividade das espécies iônicas e pressão parcial da água são fatores determinantes na formação das diferentes espécies de zeólitas. A Tabela 2.2 apresenta as fórmulas naturais das zeólitas mais comuns.

Tabela 2.2 – Principais zeólitas naturais

Zeólita	Fórmula Química
Laumontita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
Clinoptilolita	$(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_{2-3} \text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Stilbita	$\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$
Phillipsita	$(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca})_{1-2}(\text{Si}, \text{Al})_8 \cdot \text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Erionita	$(\text{K}_2, \text{Ca}, \text{Na}_2)_2\text{Al}_4\text{Si}_{14}\text{O}_{36} \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$
Offretita	$(\text{K}_2, \text{Ca})_5 \text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72} \cdot 30 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Chabasita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Faujasita	$(\text{Na}_2\text{Ca})\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Natrolita	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
Thomsonita	$\text{NaCa}_2\text{Al}_5 \text{Si}_5\text{O}_{20} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Mordenita	$(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)\text{Al}_2 \text{Si}_{10} \text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Epistilbita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Analcima	$\text{Na}, \text{AlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Heulandita	$(\text{Na}, \text{Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

Fonte: Fleischer *et al.*, (1993)

Embora existam mais de 40 tipos de zeólitas naturais conhecidas, somente sete destas, mordenita, clinoptilolita, ferrierita, chabazita, erionita, filipsita e analcima, ocorrem em quantidades suficientes para serem consideradas como uma fonte mineral viável (Zamzow *et al.*, 1990).

No interior da estrutura cristalina é comum existirem moléculas de água, oriundas do próprio processo natural de formação das zeólitas. Algumas zeólitas após a remoção de água sofrem mudança na estrutura ocasionada pelo bloqueio de alguns poros ou o “estrangulamento” de vazios, antes preenchidos por moléculas de água. Esta situação pode afetar a posição dos cátions disponíveis para a troca iônica e inutilizar a zeólita. Assim é necessário que a estrutura cristalina da zeólita permaneça intacta após a desidratação (Homem, 2001).

A própria estrutura das zeólitas confere às mesmas, propriedades adequadas para os processos industriais, tais como:

- Capacidade de troca-iônica;
- Alto grau de hidratação;
- Baixa densidade e grande volume de vazios quando desidratada;
- Estabilidade da estrutura cristalina, quando desidratada;
- Canais uniformes nos cristais desidratados;
- Condutividade elétrica;
- Capacidade de adsorção de gases e vapores;
- Propriedades catalíticas.

A alta eficiência de adsorção das zeólitas está relacionada com a grande área superficial, devido a sua estrutura cristalina ser caracterizada por cavidades espaçosas. A boa capacidade de troca-iônica se deve ao desequilíbrio de cargas que atraem o cátion mais próximo, de maneira a manter sua neutralidade.

A troca catiônica é uma função da relação Si e Al, e a capacidade é expressa em números de cátions por unidade de massa ou volume, disponível para a troca.

A propriedade catalítica está relacionada principalmente com as superfícies ativas da estrutura das zeólitas, o tipo de interação dos poros, o tamanho das cavidades internas e a propriedade de troca catiônica.

Zeólitas naturais mostram freqüentemente alta seletividade por cátions de metais pesados, o que as torna material valioso para a purificação de efluentes industriais e/ou recuperação de metais de águas de processo. As zeólitas são bastante seletivas para cátions de metais pesados monovalentes, pois estes são caracterizados por baixas densidades de carga. Para cátions divalentes, a seletividade é predominantemente determinada por suas energias de hidratação mais que pela interação cátion-reticulado. Assim, zeólitas naturais tendem a preferir cátions com menor energia de hidratação, como chumbo e cádmio.

Dentre as zeólitas naturais mais estudadas, destaca-se a clinoptilolita que pertence ao grupo heulandita, sendo também a mais abundante dentre mais de 40 espécies naturais de zeólitas.

A seqüência de seletividade exibida pela clinoptilolita natural para alguns metais segundo Faghihian *et al.*, (1999) é $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Cs^{+} > Ni^{2+}$ e segundo Ouki & Kavannagh (1999) é $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Cr^{3+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$. Ambos os autores descrevem a maior seletividade da zeólita para os metais utilizados neste trabalho.

2.3. O FENÔMENO DE ADSORÇÃO E TROCA IÔNICA

A teoria da adsorção baseia-se na separação de componentes de uma mistura tendo a transferência de massa como fenômeno físico. Nesta mistura têm-se duas fases, o componente que está diluído na fase líquida, denominado adsorvato e um sólido denominado adsorvente. Assim quando estas duas fases entram em contato, o composto que está diluído se difunde, indo do seio da fase fluida para a superfície do adsorvente. A força motriz desta difusão é a diferença de concentração entre o seio da solução e a superfície do material sólido. E ainda dependendo do processo empregado na remoção, existe um componente de difusão forçada originada pelo fluxo da fase fluida.

Se o processo de adsorção de uma ou várias espécies iônicas é acompanhado por dessorção simultânea de uma quantidade equivalente de espécies iônicas, este processo é considerado como troca iônica (Dabrowski, 2001).

Diferentes tempos de adsorção sugerem a existência de diferentes graus de interação entre os compostos e o sólido adsorvente. Isso acontece porque existem dois tipos de interação que podem ocorrer neste processo: adsorção química e adsorção física. A adsorção física ou fisissorção é resultado de forças de interação entre moléculas do adsorvente e do adsorvato

maiores do que forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. Este processo envolve forças de van der Waals e devido à magnitude destas forças é um processo reversível, podendo o adsorvente ser usado outras vezes e o adsorvato ser reciclado com uma concentração superior a do efluente antes do tratamento.

Na adsorção química ou quimissorção ocorre ligação química entre o sólido adsorvente e o adsorvato, isto é, há troca ou compartilhamento de elétrons entre eles. O adsorvato é fixado mais fortemente à superfície do adsorvente. As moléculas não são atraídas para todos os pontos da superfície e dirigem-se para os centros ativos. A adsorção química ocorre em uma única camada e é um processo praticamente irreversível devido à alteração da natureza química do adsorvato.

Para fisissorção o calor de adsorção é da ordem de grandeza do calor latente de condensação do elemento adsorvido, já na quimissorção o calor de adsorção é mais elevado, da ordem de grandeza de reações químicas entre sólidos e líquidos. Além das diferenças entre a magnitude do calor de adsorção para os dois casos, há um outro aspecto relevante que está relacionado à velocidade de adsorção. A adsorção física por não ser ativada é muito rápida, praticamente instantânea, enquanto a química por ser ativada, pode demorar dias ou semanas para alcançar o equilíbrio (Ruthven, 1984).

2.4. ISOTERMA DE ADSORÇÃO

Isoterma de adsorção mostra o equilíbrio atingido relacionando a concentração de um determinado composto na fase fluida e a concentração no adsorvente a uma dada temperatura. Geralmente são representadas por equações matemáticas que relacionam as concentrações de equilíbrio entre as fases numa dada temperatura.

Os dados de equilíbrio podem ser representados por duas metodologias: isoterma de troca iônica e isoterma de adsorção.

Nas isotermas de troca iônica os dados de equilíbrio são relacionados pelo emprego da lei de ação das massas que se baseia na definição da constante termodinâmica de equilíbrio de reações químicas. Para a aplicação deste tipo de isoterma é necessário incluir equações que descrevam as concentrações dos íons liberados na troca. A dificuldade está em identificar estas espécies químicas liberadas pelo adsorvente e suas respectivas concentrações em solução (Veit, 2006).

Nas isotermas de adsorção considera-se que o componente liberado pelo adsorvente não influencia a adsorção dos íons metálicos removidos da solução, portanto, na solução de um modelo matemático não é necessário conhecer a concentração do íon liberado (Veit, 2006).

Cada tipo de isoterma (Figura 2.1) apresenta as características de um processo específico de adsorção: Isoterma linear passa através da origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. As isotermas que são convexas para cima são chamadas favoráveis porque uma carga de adsorvato relativamente alta nos sólidos pode ser obtida em baixas concentrações de fluidos.

Um caso limite de uma isoterma muito favorável é a adsorção irreversível, onde a quantidade adsorvida é independente da concentração até valor muito baixo. A isoterma que é convexa para baixo é chamada desfavorável porque carga de adsorvato relativamente baixa nos sólidos é obtida e também por conduzir a zonas de transferência de massa relativamente longas no leito. Estas isotermas são raras, mas é importante estudá-las para entender o processo de regeneração.

O comportamento típico que as isotermas podem apresentar está representado na Figura 2.1.

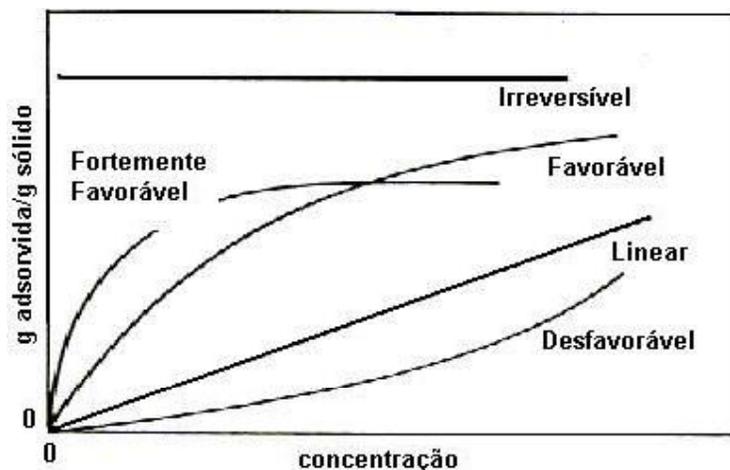


Figura 2. 1 - Tipos de isotermas de adsorção (McCabe, Smith e Harriot, 2001)

Todos os sistemas mostram uma redução na quantidade adsorvida com o aumento da temperatura e assim o adsorvato é removido aumentando a temperatura até mesmo para casos chamados “irreversíveis”. No entanto, na dessorção requer-se uma temperatura muito maior quando a adsorção é fortemente favorável ou irreversível quando as isotermas são não lineares.

As isotermas podem ser representadas por modelos simples que relacionam diretamente a massa de adsorvente adsorvida no adsorvente em função da concentração do adsorvato na fase líquida. Os mais utilizados no estudo da adsorção monocomponente são os modelos de Langmuir e de Freundlich. Vários são os modelos encontrados na literatura para o tratamento dos dados de equilíbrio em misturas multicomponentes, entretanto, o mais empregado é o modelo de Langmuir.

2.4.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir foi originalmente desenvolvido para representar sorção química, sem sítios distintos de adsorção, de gases e vapores em sólidos.

Uma das características da isoterma de Langmuir é presumir a formação de uma monocamada e assumir uma aproximação da quantidade limite de adsorção.

Esta teoria assume as seguintes hipóteses:

- O sólido adsorvente possui um número definido de sítios disponíveis para a adsorção de determinadas espécies;
- Todos os sítios possuem o mesmo nível de atividade;
- A adsorção em um sítio não influencia os sítios vizinhos;
- Cada sítio pode ser ocupado por somente uma molécula da espécie a ser adsorvida, a adsorção é limitada a uma monocamada.

Para casos em que a adsorção ocorre em fase líquida, a equação que representa a isoterma de Langmuir é dada pela Equação 2.2.

$$q^* = \frac{q_{\max} bC_0}{1 + bC_0} \quad (2.2)$$

sendo:

q^* - quantidade de metal adsorvida em solução em equilíbrio por unidade de massa, (mg de metal/g de adsorvente);

q_{\max} - quantidade máxima de metal adsorvida em solução por unidade de massa para formar uma monocamada completa de adsorção, (mg de metal/g de adsorvente);

b - constante da isoterma de Langmuir, relacionada com a energia de adsorção (L/mg de metal);

C_0 - concentração de metal na fase líquida não adsorvida em equilíbrio, (mg de metal/volume de solução);

Os parâmetros b e q_{\max} são constantes que apresentam significado físico. O parâmetro b representa a razão entre as taxas de sorção e dessorção. Altos valores de b indicam forte afinidade do íon pelos sítios do material adsorvente. O parâmetro q_{\max} representa o número total de sítios disponíveis no material adsorvente. Assim ambos os parâmetros refletem adequadamente a natureza do material adsorvente e podem ser usados para comparar o desempenho da adsorção.

Apesar de todas as limitações, o modelo de Langmuir tem sido muito utilizado nos estudos de adsorção devido a sua simplicidade e conveniência na determinação da capacidade de adsorção.

2.4.2 Isoterma de Freundlich

A teoria de Freundlich foi desenvolvida com o objetivo de suprir a limitação da equação de Langmuir por assumir que a adsorção em um ponto da superfície do sólido adsorvente não influencia na adsorção do ponto (sítio) vizinho e que cada sítio pode reter somente uma molécula do adsorvato.

É representado por uma equação empírica que considera a existência de uma estrutura em multicamadas e não prevê a saturação da superfície baseada no processo de adsorção. Ela corresponde a uma distribuição exponencial de vários sítios de adsorção com energias diferentes. Além disso, este modelo não se torna linear em baixas concentrações, mas permanece côncava ao eixo da concentração.

A equação de Freundlich pode ser representada pela Equação 2.3.

$$q^* = (K_d C_0)^n \quad (2.3)$$

sendo:

K_d - constante relacionada à capacidade do adsorvente;

n - constante relacionada à intensidade de adsorção;

2.5.REMOÇÃO DINÂMICA POR ADSORÇÃO OU TROCA IÔNICA EM COLUNA DE LEITO FIXO

O estudo de adsorção em sistemas dinâmicos reflete melhor o comportamento real do processo, pois envolvem fluxo líquido e transferência de massa complexa. O comportamento dinâmico envolve, a saturação ao longo da coluna em relação ao tempo, espaço e comprimento da coluna de adsorção, simultaneamente (Volesky, 2001), enquanto que, nos experimentos em batelada variam somente com o tempo (Sánchez *et al.*, 1999).

O projeto de colunas de adsorção ou troca iônica, apesar de serem ocorrências distintas, segue basicamente os mesmos procedimentos. O comportamento de troca iônica ou adsorção pode ser evidenciado de maneira dinâmica, nestes casos longe do equilíbrio, a troca ocorre de forma mais semelhante aos processos industriais. Os sistemas contínuos mais comumente utilizados são os de leito fixo. Trata-se de uma técnica de separação altamente seletiva que pode remover até mesmo traços de componentes iônicos de grandes volumes de soluções diluídas (Barros *et al.*, 2001).

O leito fixo é constituído por uma coluna com o sólido adsorvente que irá remover a substância desejada diluída em um fluido. O leito é considerado como fixo porque a vazão de operação é suficientemente baixa para não permitir que as partículas sólidas se movimentem dentro da coluna, ou seja, a força da gravidade sobre o sólido é maior do que a força de arraste do fluido sobre as partículas, não ocorrendo a fluidização.

Em um leito fixo o fluido geralmente entra pela parte inferior e flui pelo leito até a parte superior, por onde deixa o sistema. Em alguns sistemas, principalmente quando o adsorvente é mais frágil utiliza-se o fluxo de cima para baixo porque o fluxo ascendente a altas velocidades poderia fluidizar as partículas, causar atrito destas com a parede do leito e arrastar o adsorvente.

O processo de adsorção em colunas de leito fixo é geralmente o mais empregado e tem como vantagens: pequeno espaço, simples operação, tratamento de grandes volumes de efluentes de forma contínua, rendimento considerável, capacidade de acomodar variações na concentração de metais na alimentação e a fácil ampliação da escala de laboratório para a escala industrial (Costa, 1998).

Os efluentes industriais geralmente são constituídos por uma complexa mistura de metais que no processo de adsorção competem entre si pelos sítios de ligação do material adsorvente, assim é essencial a determinação da seletividade dos metais presentes em solução pelo adsorvente.

A adsorção/troca iônica em sistemas multicomponentes é um fenômeno complexo que requer atenção para o projeto de colunas de remoção de metais de despejos industriais, haja vista a grande quantidade de espécies presentes em sua composição e as suas interações (Veit, 2006).

2.5.1 Curva de Ruptura

A representação cinética dos dados experimentais de ensaios de adsorção na forma de curva de ruptura é característica de sistemas que operam tanto em leito fixo como fluidizado. O comportamento curvilíneo da curva de ruptura delinea uma região do leito na qual está ocorrendo a adsorção, conforme mostrado na Figura 2.2.

Esta região é definida como a zona de transferência de massa (ZTM), que é a região ativa do leito onde a adsorção ocorre. O acompanhamento da forma das ZTM é realizado por meio do monitoramento da concentração do efluente na saída da coluna de troca. A curva de ruptura é representada graficamente por $C_{\text{saída}}/C_0$ versus t , em que $C_{\text{saída}}/C_0$ corresponde à razão da concentração na saída da coluna e a concentração inicial, e t corresponde ao tempo de fluxo do fluido pela coluna. A Figura 2.2 exemplifica um caso de fluxo ascendente. No início do processo as partículas sólidas estão livres do soluto e o material adsorve rapidamente o adsorvato no primeiro contato (Figura 2.2a). Com o decorrer do processo, a ZTM vai se descolando para as regiões superiores do leito, fazendo com que esta região diminua com o tempo. Em um determinado tempo, caracterizado pela Figura 2.2b, praticamente metade do leito está saturado com o soluto, porém a concentração do efluente é ainda praticamente igual a zero. Quando a ZTM alcançar a parte superior do leito, e a concentração do soluto na saída da coluna aumentar sensivelmente, diz-se que o sistema iniciou a ruptura, ponto PR (*breakthrough*), conforme mostrado na Figura 2.2c. Geralmente o ponto de ruptura é considerado como 5% da concentração inicial do soluto. O ponto de exaustão, PE, representado na Figura 2.2d ocorre quando a ZTM atinge o topo do leito e a concentração do soluto na saída da coluna aumenta rapidamente em torno de 0,5 e então mais lentamente até igualar-se substancialmente ao valor da concentração inicial da solução.

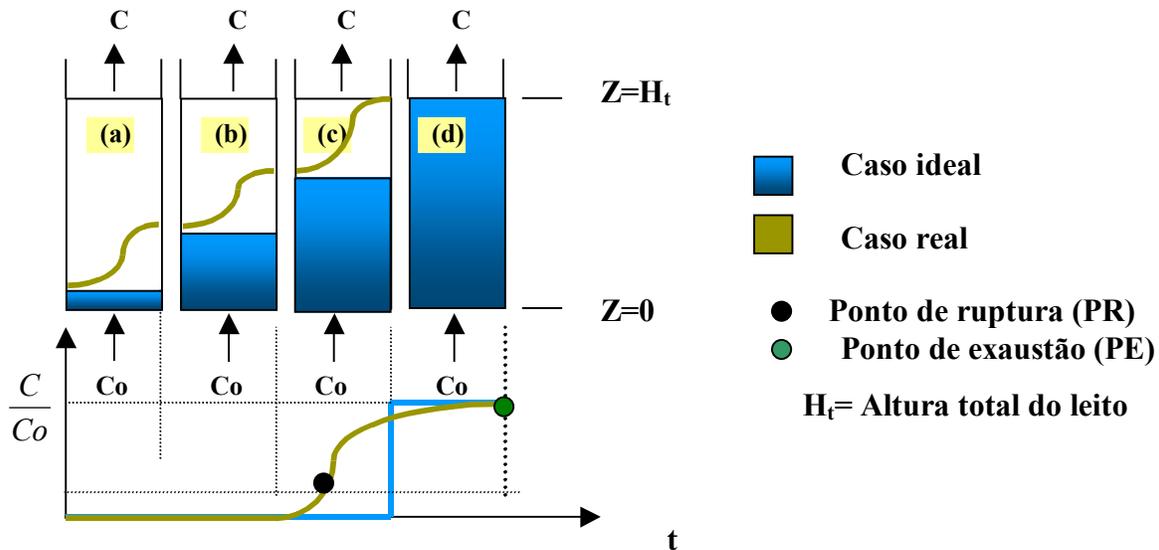


Figura 2. 2 - Representação esquemática do movimento da zona de transferência de adsorção em coluna de leito fixo, (Barros *et al.*, 2001)

A ZTM se move de maneira homogênea e velocidade constante quando a taxa de alimentação da carga no sistema é constante. Quanto menor for o comprimento da ZTM, mais próxima da idealidade (função degrau) o sistema se encontra, indicando uma maior eficiência de remoção.

Se a zona de transferência de massa é estreita, a curva será mais inclinada, como pode ser observado na Figura 2.3a, enquanto que, se a zona de transferência de massa for mais ampla, a curva de ruptura será mais alongada, como pode ser observado pela Figura 2.3b.

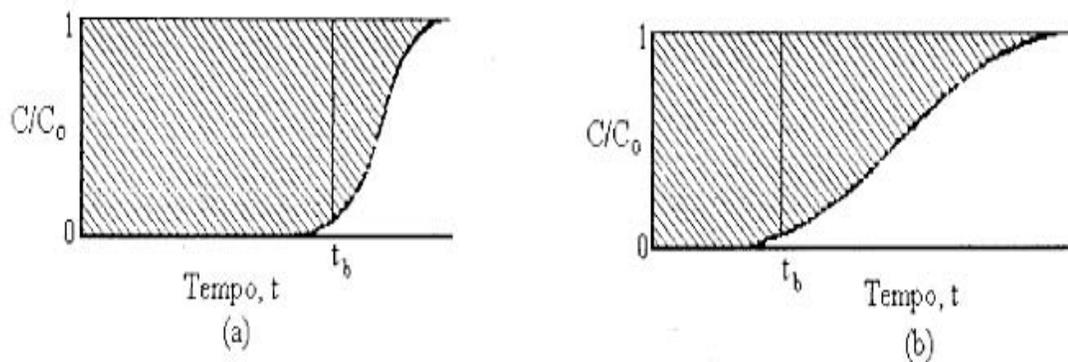


Figura 2. 3 - Curvas de ruptura para (a) zona de transferência de massa estreita e (b) zona de transferência de massa mais ampla

A curva de ruptura e o ponto de ruptura dependem das propriedades do adsorvente (troca iônica), da composição da solução alimentada e das condições de operação (Helfferich, 1995).

A faixa de tamanho da partícula e a densidade de empacotamento têm que assumir valores que permitam o sistema operar corretamente, tamanho de partícula muito pequeno e densidade de empacotamento elevada resulta em excessiva perda de carga, bem como, tamanho de grão muito pequeno em conjunto com densidade de empacotamento muito baixo resultam na formação de caminhos preferenciais (Pansini, 1996).

A ZTM depende da isoterma de equilíbrio, pois sofre influência da temperatura e da concentração dos componentes, da vazão volumétrica e das taxas de transferência de massa intra e interpartícula (McCABE *et al.*, 2001). Macroscopicamente, o aumento da vazão resulta em uma diminuição do tempo de residência do fluido no leito, e conseqüentemente em uma baixa utilização da capacidade do leito. Microscopicamente, é esperado que o aumento da vazão diminua a resistência à difusão no filme externo, sem alterar a difusão dos íons no interior da partícula.

Isotermas muito favoráveis (convexas) originam pequenos comprimentos de ZTM, quando a coluna é operada com mínimas resistências difusionais. Para esse tipo de isoterma um comportamento de remoção quase como um degrau é esperado e ocorrem as seguintes etapas, sendo que nenhuma delas é a etapa controladora: Difusão dos íons da fase líquida para a superfície do sólido; Difusão dos íons da superfície para o interior do sólido até o sítio de troca; Adsorção dos íons no sítio ativo; Difusão dos íons substituídos do interior do sólido para sua superfície; Difusão dos íons substituídos da superfície do sólido para o interior da fase líquida.

2.6. MODELO MATEMÁTICO PARA ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO

Os modelos matemáticos e as técnicas computacionais auxiliam na identificação dos fenômenos envolvidos no processo, na análise e interpretação dos dados de equilíbrio e na predição de respostas a mudanças de condições de operação e na otimização dos processos. Os modelos matemáticos e a simulação computacional do processo de adsorção de metais pesados é uma importante ferramenta, pois permite a transferência de tecnologia da escala laboratorial para industrial (Volesky, 2001; Cossich, 2000).

Silva (2001) empregou diferentes modelos para simular a dinâmica de sorção simples e binária dos íons metálicos cromo (III) e cobre (II) em coluna de leito fixo em alga marinha *Sargassum* sp. de diâmetro médio de 2,2mm. As considerações gerais para obtenção dos modelos foram: processo isotérmico; fração de vazios da coluna constante; propriedades físicas constantes; adsorção superficial; dispersão radial desprezível; dispersão axial no interior da coluna e ausência de formação de precipitados durante a remoção. Para representar a taxa de adsorção foram testados três modelos: taxa empírica de adsorção; resistência à transferência de massa no bioadsorvente como mecanismo predominante na transferência de massa e resistência à transferência de massa no filme líquido como etapa controladora da transferência de massa. O desempenho de cada modelo foi avaliado a partir dos dados experimentais.

O modelo em que a taxa de sorção foi baseada na resistência à transferência de massa no sólido representou apropriadamente a dinâmica de sorção tanto dos íons cromo (III) como cobre (II), independente da concentração de alimentação. Os parâmetros do modelo, coeficiente de transferência de massa no sólido e de dispersão axial, foram estimados a partir das curvas de ruptura experimentais. Neste caso, pela análise de sensibilidade, o efeito de dispersão axial na coluna pode ser desprezado, já o efeito do coeficiente de transferência de massa apresenta mudanças significativas.

O modelo utilizado para simulação na coluna teve a incorporação das respectivas isotermas de Langmuir obtidas a partir do sistema em batelada, diferentemente do cromo, as curvas de ruptura obtidas para o cobre não foram capazes de representar adequadamente os dados experimentais dinâmicos de sorção na coluna, segundo Silva (2001), o recomendado seria a obtenção dos dados de equilíbrio a partir de ensaios em coluna, nos quais pH da solução de alimentação é ajustado apenas um única vez, diferentemente das realizadas em batelada pela adição de soluções ácidas ou básicas que podem interferir na condição de equilíbrio.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Como sólido adsorvente empregou-se a zeólita natural Clinoptilolita, TSM 140, fornecida pela Steelhead Specialty Minerals, Spokane, Washington (EUA). Para a realização dos experimentos foram utilizadas soluções de cádmio, chumbo e cobre, preparadas a partir dos sais: nitrato de chumbo $Pb(NO_3)_2$, nitrato de cádmio $(Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O)$ e nitrato de cobre $(Cu(NO_3)_2 \cdot H_2O)$ com ajustes a valores desejados de pH utilizando ácido nítrico HNO_3 ou hidróxido de sódio $NaOH$.

O pH das soluções foi controlado pelo pH-metro marca Quimis, com compensação automática de temperatura. As análises de concentração de metal foram feitas em Espectrofotômetro de Absorção Atômica Perkin Elmer modelo Analyst 100. A coluna utilizada nos ensaios de adsorção 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 foi Masterflex L/S modelo nº 7524-40.

3.2. CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

O material adsorvente foi preparado e classificado para um diâmetro médio de 0,65 mm, este diâmetro foi definido a partir de estudos realizados por Zambon (2003) com o mesmo material. O autor determinou a capacidade de adsorção de chumbo através de um planejamento fatorial, avaliando a vazão de alimentação (10 e 50 mL/min) e o diâmetro da partícula (0,55 e 0,78 mm), para a mesma coluna utilizada no presente trabalho. Observou-se que somente a vazão foi significativa para as faixas estudadas e que a maior quantidade de Pb removida foi de 99,33 (mg Pb/g zeo).

As propriedades físicas e químicas da zeólita clinoptilolita foram cedidas pelo fornecedor e estão apresentadas nas Tabelas 3.1 e 3.2. Verifica-se que a área superficial e o diâmetro de poros são valores adequados ao processo de adsorção e que os principais íons de troca são Si e Al.

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 ácida: pH 7-10
Porosidade: 15%	Estabilidade térmica: 650°C
Capacidade de troca de cátions: 1,8meq/g	Área superficial específica: 40m ² /g

Tabela 3. 2 - Composição química da zeólita clinoptilolita TSM 140

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%

3.3. TESTE DE PRECIPITAÇÃO DOS METAIS

Para determinar o pH no qual não ocorre a precipitação dos metais cádmio, chumbo e cobre, fenômeno este, que poderia interferir no processo de adsorção, fez-se os ensaios de precipitação. Os quais foram realizados em concentrações de 100 ppm para os metais cádmio, chumbo e cobre. Volumes de 100 mL destas soluções foram colocados em béqueres variando-se

o pH das soluções de cádmio entre 3,0 e 12, utilizando-se soluções de NaOH 0,1 M e HCl 0,1 M. Utilizou-se o mesmo procedimento para o ensaio do pH das soluções de chumbo entre 2,0 e 8 e cobre entre 3,0 e 11.

As amostras, com diferentes pHs obtidos permaneceram em repouso por 24 horas à temperatura ambiente para decantação. Após este período as amostras foram filtradas em papel quantitativo de filtração lenta e a fase líquida analisada por Espectrofotometria de absorção atômica.

3.4. DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL NA COLUNA DE LEITO FIXO

O Sistema experimental consiste de uma coluna de leito fixo, construída em acrílico, de 13,3 cm de altura e 1,4 cm de diâmetro, como apresentado na Figura 3.1.

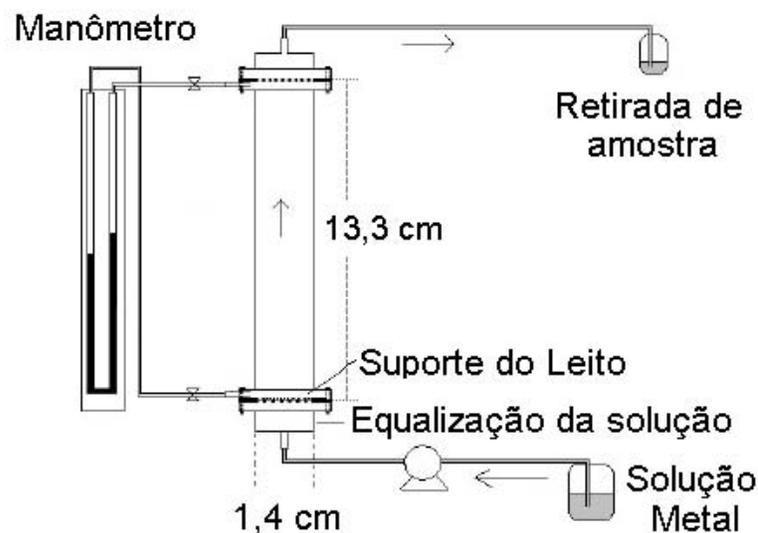


Figura 3. 1 - Esquema da coluna de leito fixo montada

Na parte inferior da coluna encontra-se uma placa distribuidora, que tem como finalidade garantir uma distribuição uniforme de solução de metal pelo leito.

No topo da coluna é feita a coleta de amostra, havendo uma tela de contenção na saída para evitar o arraste de material sólido pela solução. Um manômetro diferencial de mercúrio está conectado na base e no topo para medir o diferencial de pressão do leito.

A solução aquosa de metal é bombeada através da coluna em fluxo ascendente, usando uma bomba peristáltica. As amostras foram coletadas no topo da coluna em intervalos de tempos pré-determinados segundo a vazão utilizada, até que se foi alcançado o equilíbrio no sistema (exaustão da coluna), e assim obtidas as respectivas curvas de ruptura (C/C_0 versus t).

O pH inicial da solução foi ajustado em 5,0 para todas as soluções de metal em função dos ensaios de precipitação, a massa de zeólita utilizada foi de 20g em todos os ensaios.

O estudo da fluidodinâmica, para este sistema, foi realizado por Zambon (2003). A variação da pressão na coluna foi avaliada utilizando-se coluna preenchida completamente com zeólita de diâmetro de 0,65 mm e percolado com água destilada, utilizando um manômetro diferencial de mercúrio. A vazão variou em função da faixa permitida pela bomba peristáltica entre 2 e 140 mL/min. A vazão lida na bomba foi comparada à medida experimentalmente através da determinação de volume/tempo. Os resultados fluidodinâmicos estão apresentados na Figura 3.2.

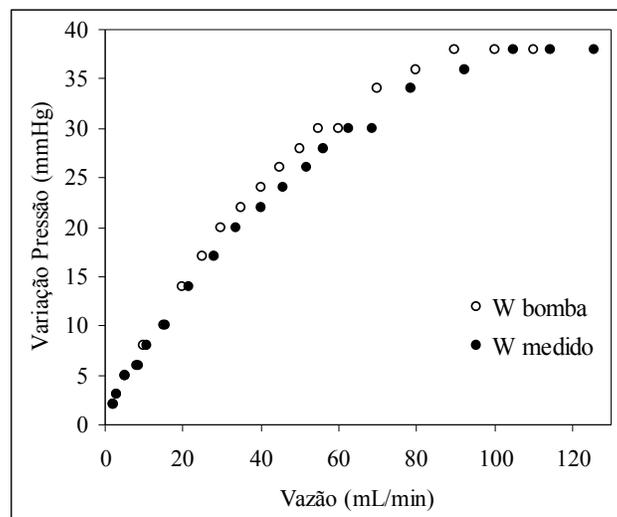


Figura 3. 2 - Variação da pressão na coluna (diâmetro médio da zeólita: 0,65 mm)

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. O leito é dito fixo quando a variação da pressão aumenta linearmente com a vazão. Assim definiu-se as vazões de estudo abaixo de 50mL/min que corresponde a região Darcyana e menor consumo de energia pela bomba.

3.5. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL – ENSAIOS MONOCOMPONENTES

A metodologia de planejamento experimental 2^2 com três pontos centrais foi utilizada para avaliar o processo de adsorção dos metais pesados Cd, Pb e Cu de forma individualizada pela zeólita clinoptilolita. Analisou-se a influência de duas variáveis, concentração inicial e vazão de alimentação na capacidade total de remoção (q^*) do metal pela zeólita.

O método envolveu quatro ensaios, além de três no ponto central, totalizando 7 experimentos, para cada metal analisado. Foram realizados ensaios com todas as possíveis combinações de fatores, de acordo com a matriz com níveis superior (+) e inferior (-) conforme Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Matriz de Planejamento Experimental utilizada nos ensaios de adsorção

Ensaio	Concentração Inicial (ppm)	Vazão (mL/s)
1	+	+
2	+	-
3	-	+
4	-	-
5	0	0
6	0	0
7	0	0

Os resultados deste planejamento foram avaliados através do programa computacional software Statistica 5,0 for Windows[®], visando auxiliar o tratamento de dados obtidos pelos planejamentos fatoriais estatísticos.

Para o cádmio, inicialmente foi feito o planejamento experimental 1 apresentado pela Tabela 3.4, a partir deste planejamento observou-se que os níveis dos fatores não foram adequados, faixas de vazão muito ampla, e assim foi definido um novo planejamento, planejamento experimental 2, alterando os níveis dos fatores, apresentados na Tabela 3.5.

Tabela 3. 4 - Planejamento experimental 1, para a adsorção de cádmio em zeólita clinoptilolita em coluna de leito fixo

Fatores	Nível Inferior	Nível Inferior
	(-)	(+)
Concentração inicial (ppm)	200 ppm	600 ppm
Vazão Volumétrica (mL/s)	10 mL/min	50 mL/min

Tabela 3. 5 - Planejamento experimental 2, para a adsorção do metal de estudo em zeólita clinoptilolita em coluna de leito fixo

Fatores	Nível Inferior	Nível Inferior
	(-)	(+)
Concentração inicial (ppm)	400 ppm	600 ppm
Vazão Volumétrica (mL/s)	15 mL/min	25 mL/min

Para o chumbo e cobre foram utilizados de forma similar o planejamento experimental da Tabela 3.5.

3.6. CÁLCULO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DA COLUNA

A quantidade de metal retida no leito (q^*) até a saturação foi obtida por balanço de massa na coluna usando os dados de saturação da mesma, a partir das curvas de ruptura, podendo demonstrar que a área da curva $(1-C/C_0)$ é proporcional à quantidade do metal retida, essa quantidade retida é calculada pela Equação 3.1. A quantidade de metal retida no leito até o ponto de ruptura, que corresponde à capacidade útil da coluna (q_u), foi calculada pela Equação 3.2.

$$q^* = \frac{C_0 V}{1000m} \int_0^t (1 - C|_{z=L} / C_0) dt \quad (3.1)$$

$$q_u = \frac{C_0 V}{1000m} \int_0^{t_b} (1 - C|_{z=L} / C_0) dt \quad (3.2)$$

Sendo:

q^* - capacidade total de adsorção do metal (mg de metal/g de zeólita);

q_u - capacidade de adsorção do metal até a ruptura do leito (mg de metal/g de zeólita);

m - massa seca de zeólita (g de zeólita);

V - vazão volumétrica da solução (cm³/min);

$C|_{z=L}$ - concentração do metal na saída da coluna (ppm);

C_0 - concentração inicial do metal (ppm);

t_b - tempo até o ponto de ruptura (min);

t - tempo (min).

3.7. ANÁLISE DA ZONA DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA (ZTM)

Os ensaios para determinação de uma boa vazão de operação foram realizados com o chumbo na vazão de 10, 20, 30 e 50mL/min e à alta concentração de 1000 ppm, reduzindo assim o tempo dos ensaios, avaliando a zona de transferência de massa.

Geankoplis (1993) apresenta um método simplificado para o cálculo do comprimento da ZTM. Inicialmente é necessário calcular os tempos equivalentes a capacidade útil da coluna (t_u) e o tempo de saturação (t_s). Considerando o ponto de ruptura como a coordenada (C_b, t_b), na qual t_b corresponde ao tempo em que a concentração na saída da coluna é igual a 5% da concentração inicial de alimentação. Realizando um balanço de massa na coluna, o tempo equivalente à capacidade útil do leito (t_u) até o tempo do ponto de ruptura (t_b) pode ser calculado pela Equação 3.3.

$$t_u = \int_0^{t_b} (1 - \frac{C|_{z=L}}{C_0}) dt \quad (3.3)$$

Da mesma forma, o tempo equivalente à quantidade de soluto trocada se todo o leito estivesse em equilíbrio com a alimentação (t_t) pode ser calculado pela Equação 3.4.

$$t_t = \int_0^t \left(1 - \frac{C|_{z=L}}{C_0}\right) dt \quad (3.4)$$

O tempo adimensional $\tau = t_u/t_t$ é considerado como a fração do comprimento útil da coluna, assim a altura útil (H_u) da coluna é dada pela Equação 3.5.

$$H_u = \tau H_t \quad (3.5)$$

sendo, $H_t = H_u + ZTM$

A ZTM que corresponde à diferença entre a altura total (H_t) e útil (H_u) do leito pode ser obtida pela Equação 3.6:

$$ZTM = (1 - \tau) \cdot H_t \quad (3.6)$$

3.8. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas foram obtidas a partir dos dados experimentais das curvas de ruptura até a completa saturação do leito. Verificou-se que para o Cd e Cu a vazão de 25mL/min foi muito alta, e assim ficou definida a vazão de 15mL/min, para determinação dos dados de equilíbrio, enquanto para o Pb a vazão de 25mL/min foi adequada. As concentrações dos metais na alimentação foram variadas entre 300ppm e 700ppm.

Utilizou-se ainda os dados de equilíbrio obtidos por Zambon (2003) na de remoção de chumbo em zeólita natural clinoptilolita, como base de teste para o ajuste no modelo matemático, fazendo uma comparação entre os dados de equilíbrio obtidos de forma dinâmica e batelada. As condições operacionais empregadas pelo trabalho foram: pH 5,0, diâmetro médio da partícula de 0,65mm, massa de zeólita de 1g e concentração variando entre 200 e 1000ppm.

3.9. DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE DO LEITO

Um dos parâmetros do modelo requerido para a simulação dinâmica (curvas de ruptura) de adsorção de chumbo é a porosidade do leito (ϵ_L), que foi determinado pela medida do volume de vazios. Para tanto ao término de cada ensaio experimental a solução metálica contida na

coluna foi escoada por um período de 24 horas. Posteriormente, com auxílio de uma bomba peristáltica, água foi alimentada à coluna até o preenchimento do leito. A quantidade de água utilizada para preencher o leito (V_v) foi calculada pela diferença entre o volume inicial e final contido no recipiente e a porosidade determinada pela razão entre o volume V_v que é o volume de vazios do leito e V_L o volume do leito. A equação 3.7 fornece a porosidade do leito.

$$\epsilon_L = \frac{V_v}{V_L} \quad (3.7)$$

3.10. MODELO MATEMÁTICO

As curvas de ruptura obtidas experimentalmente foram ajustadas pelo modelo proposto por (Silva 2001).

A Equação 3.8 descreve a concentração do metal na fase fluida.

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} + \rho_b \frac{(1 - \epsilon_b)}{\epsilon_b} \frac{\partial q}{\partial \tau} = - \frac{\partial C}{\partial \xi} + \frac{1}{Pe_b} \frac{\partial^2 C}{\partial \xi^2} \quad (3.8)$$

Com as seguintes condições iniciais e de contorno, Equação 3.9, 3.10 e 3.11:

$$C(\xi, 0) = C_0 \quad (3.9)$$

$$\frac{\partial C}{\partial \xi} = Pe_b (C(\tau, 0) - C^0) \text{ em } \xi = 0 \quad (3.10)$$

$$\frac{\partial C}{\partial \xi} = 0 \text{ em } \xi = 1 \quad (3.11)$$

sendo:

C - concentração de metal na fase fluída (ppm);

C^0 - concentração da alimentação do metal na fase fluida (ppm);

q - concentração de chumbo na partícula adsorvente (ppm);

u - velocidade (cm/min);

P_{eb} - número de Peclet do leito ($L.u/D_L$);

ρ_b - densidade do leito (g/L);

τ - tempo adimensional ($t.u/L$);

ξ - coordenada axial adimensional (z/L);

L - comprimento do leito (cm);

z - coordenada espacial na direção da altura do leito (cm);

t - tempo (min);

D_L - coeficiente de dispersão axial (cm^2/min);

ε_b - fração de vazios do leito.

Este modelo supõe ainda que a relação de troca é relativamente rápida devido à condição das isothermas muito favoráveis e a migração nos poros de troca desempenham um importante papel no processo.

Supõe-se que a força motriz para a transferência de massa é linear com a concentração para a fase sólida. Assim a taxa de troca pode ser expressa pela Equação 3.12:

$$\frac{\partial q}{\partial \tau} = -St_D (q - q^*) \quad (3.12)$$

Com a seguinte condição inicial, Equação 3.13:

$$q(\xi, 0) = q_0 \quad (3.13)$$

sendo:

St_D - número de Stanton ($K.u/H_i$);

q_0 - concentração de saturação do trocador por volume do leito (ppm);

q^* - concentração de equilíbrio de metal no adsorvente (ppm);

K - coeficiente global de transferência de massa do metal no adsorvente (min^{-1}).

A relação de equilíbrio entre fases foi representada pelo modelo de isoterma de Langmuir disponível na literatura, descrito pela Equação 2.2:

$$q^* = \frac{q_{\max} \cdot b \cdot C_0}{1 + b \cdot C_0} \quad (2.2)$$

sendo:

b - constante relacionada à energia livre de adsorção (mg/L);

q_{\max} - capacidade máxima de remoção do metal pela zeólita (mg /g);

C_0 - concentração de equilíbrio do metal na fase fluída (ppm).

Na solução do sistema de equações ordinárias resultantes foi empregado o método dos volumes finitos que divide o problema em elementos de volumes e integra as equações diferenciais do modelo em cada elemento de volume no tempo e no espaço. Para tanto utilizou-se a rotina DASSL, cujo código fonte está em linguagem FORTRAN. Esta sub-rotina resolve sistemas de equações algébricas/diferenciais e utiliza fórmulas de diferenciação para trás.

O coeficiente de dispersão axial (D_L) e o coeficiente de transferência de massa global na fase sólida (K) foram estimados a partir dos dados experimentais das curvas de ruptura. Esses parâmetros foram obtidos pela minimização de uma função objetivo, representada pela Equação 3.14 empregando o método SIMPLEX desenvolvido por NELDER e MEAD (1965).

$$F = \sum_{i=1}^{np} (C_{saída}^{Exp} - C_{saída}^{Mod})^2 \quad (3.14)$$

sendo:

$C_{saída}^{Exp}$ - concentração da espécie j na saída da coluna medida experimentalmente (ppm);

$C_{saída}^{Mod}$ - concentração da espécie j na saída da coluna determinada pela solução do modelo (ppm);

np - número de pontos experimentais.

3.11. ANÁLISE DOS ENSAIOS DE MISTURA DOS METAIS

Os ensaios de mistura foram realizados nas condições apresentadas na Tabela 3.6, na vazão de 15mL/min. Estes dados foram estudados de duas formas, inicialmente foi avaliado o efeito sinérgico entre os metais e em seguida foi feito um Planejamento Centróide Simplex.

O estudo de sinergia foi realizado através da comparação entre os componentes puros a 400 ppm e das misturas de 400 ppm + 200 ppm, Tabela 3.6. Analisando a capacidade de remoção dos metais e as curvas de ruptura.

O Planejamento Centróide Simplex foi realizado nas condições apresentadas na Tabela 3.6, com uma repetição no ponto central (condição do ensaio 7) e com ensaios para os componentes puros a 600 ppm, para a resposta capacidade total de remoção.

Tabela 3. 6 – Ensaio realizados para mistura dos metais cádmio, cobre e chumbo

Ensaio	X_{Cd}	X_{Cu}	X_{Pb}
1	200	400	0
2	200	0	400
3	0	200	400
4	400	200	0
5	400	0	200
6	0	400	200
7	200	200	200

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. TESTE DE PRECIPITAÇÃO DOS METAIS

A Figura 4.1 apresenta os resultados obtidos no teste de precipitação do cádmio, chumbo e cobre respectivamente. Observa-se que a quantidade mínima de precipitação do cádmio ocorreu no intervalo de pH entre 3,0 e 7,0, para o chumbo entre 3,0 e 5,5 e para o cobre entre 3,0 e 5,0. Com isso, para minimizar a interferência da precipitação, adotou-se para os estudos da adsorção o valor de pH 5,0 para os três metais, uma vez que este valor está adequado também à preservação das propriedades do adsorvente, conforme informações do fornecedor.

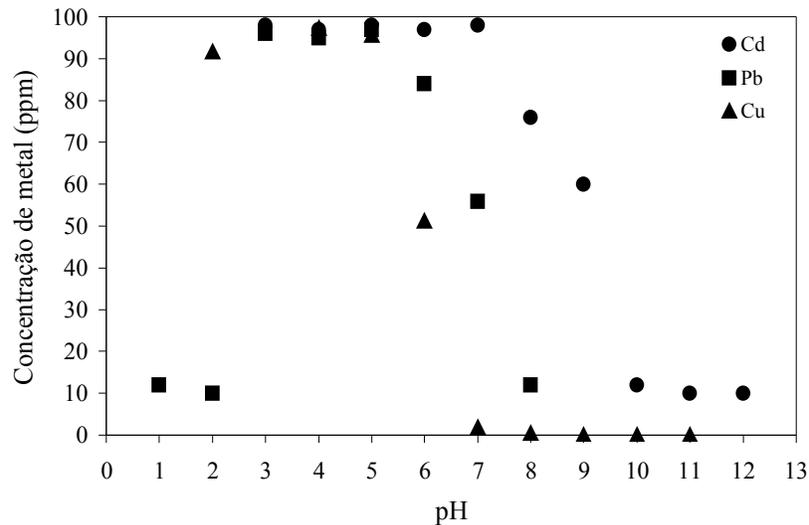


Figura 4. 1 Resultado do teste de precipitação dos metais

4.2. ADSORÇÃO DE CÁDMIO DE ACORDO COM PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 1 e 2

Com o objetivo de verificar o efeito das variáveis, concentração inicial e vazão volumétrica de alimentação, na capacidade de remoção de cádmio, Equação 3.1, um primeiro planejamento experimental foi realizado, planejamento experimental 1. Os resultados obtidos por este planejamento não foram satisfatórios, conforme detalhamento no item 4.2.1. Observou-se assim a necessidade de um novo planejamento e foi definido o planejamento experimental 2, item 4.2.2.

4.2.1 Planejamento experimental 1

A Tabela 4.1 e a Figura 4.2 apresentam os resultados experimentais obtidos para a remoção de cádmio em zeólita natural clinoptilolita nas condições do planejamento experimental 1.

Tabela 4. 1 - Capacidade de adsorção de Cd pela zeólita clinoptilolita em coluna de leito fixo, segundo planejamento experimental 1

VARIÁVEIS/NÍVEIS		(-1)	0	(+1)
Vazão (mL/min)		10	30	50
Concentração inicial (ppm)		200	400	600

Fatores		Resposta	
Ensaio	V (mL/min)	C ₀ (ppm)	q [*] (mg Cd/g zeo)
1	10	200	36,00
2	50	200	17,55
3	10	600	39,56
4	50	600	23,47
5	30	400	34,36
6	30	400	35,22
7	30	400	34,12

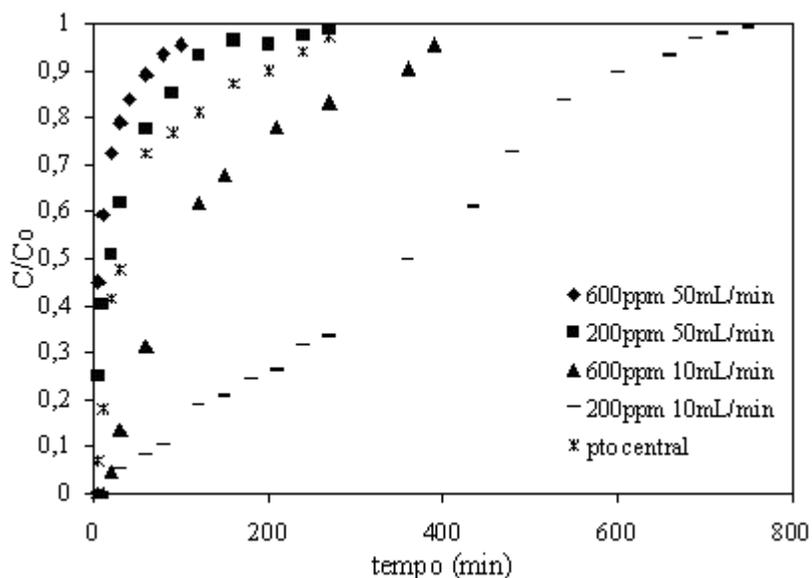


Figura 4. 2 - Curvas de ruptura para o Cd segundo planejamento experimental 1

Um estudo através do software Statistica 5.0 foi realizado a fim de determinar os efeitos de cada variável investigada no processo. O modelo de análise proposto pela ferramenta de planejamento fatorial segue uma distribuição normal, dentro de um intervalo de confiança de $\pm 95\%$. Este fato pode ser melhor visualizado na Figura 4.3, na qual os valores abaixo de 5% ($p < 0,05$) não são significativos.

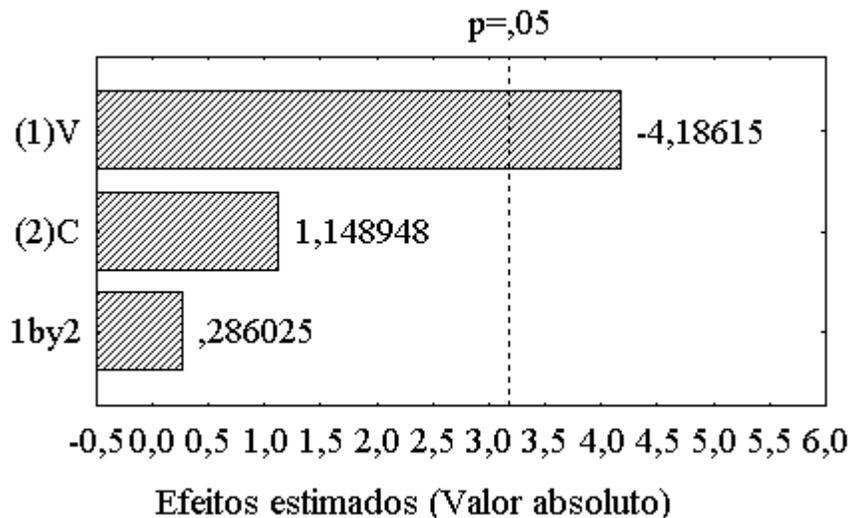


Figura 4. 3 - Diagrama de Pareto obtido para o planejamento experimental 1 para o cádmio

Através da estimativa dos efeitos, Figura 4.3, observa-se que apenas a vazão é parâmetro significativo e maiores valores de q^* foram obtidos em menores vazões, nas condições estudadas.

Este comportamento foi também observado por Zambon (2003), para remoção de chumbo em zeólita clinoptilolita, o sistema experimental utilizado foi o mesmo do presente trabalho, assim como as faixas de vazão estudadas. O autor utilizou a técnica de planejamento experimental para avaliar a influência das variáveis: diâmetro de partícula (0,55 e 0,78 mm) e vazão de alimentação. Apenas a variável vazão foi significativa e a máxima adsorção ocorre com menores vazões para qualquer faixa de diâmetro da zeólita, dentro das faixas de vazões e granulometrias estudadas.

Macroscopicamente, o aumento da vazão volumétrica resulta em uma diminuição do tempo de residência do fluido no leito, e conseqüentemente em uma baixa utilização da capacidade de sorção do leito. Microscopicamente, é esperado que o aumento da vazão volumétrica diminua a resistência à difusão no filme externo, sem alterar a difusão do íon no interior da partícula.

Pela Figura 4.2, na condição de vazão de 10mL/min e 200 ppm observa-se que está ocorrendo resistência a transferência de massa, obtendo-se uma curva alongada na qual a ruptura do leito ocorre nos primeiros minutos e saturação da coluna após um longo período de tempo.

Observa-se ainda pela Figura 4.2, nas condições de 50mL/min e (200 e 600 ppm), que o aumento de vazão dificulta a transferência de massa, assim a exaustão do leito ocorreu nos 100 primeiros minutos e 300 minutos para as condições de 600 ppm e 200 ppm, respectivamente. Obteve-se assim os extremos quanto à resistência a transferência de massa, com relação à vazão.

Para a condição 10 mL/min e 600 ppm obteve-se para este planejamento experimental a melhor curva de ruptura e a maior quantidade removida de cádmio (Tabela 4.1), no entanto, ainda não representa uma condição ideal de remoção.

Analisando os dados obtidos no planejamento 1, Tabela 4.1 observa-se um aumento da quantidade removida de cádmio com aumento da concentração. No entanto, conforme Figura 4.3 o fato das faixas de estudo da variável vazão ser muito ampla fez com que o efeito da vazão ficasse muito significativo, e o efeito da concentração não aparecesse na análise do planejamento, ou seja, o efeito da concentração foi mascarado pelo efeito da vazão.

Com isso, verificou-se a necessidade de estudar novas condições de operação, e definiu-se o planejamento experimental 2.

4.2.2 Planejamento experimental 2

A Tabela 4.2 e a Figura 4.4 apresentam os resultados experimentais obtidos para a remoção de cádmio em zeólita natural clinoptilolita, nas condições do planejamento experimental 2.

Tabela 4. 2 - Capacidade de adsorção de cádmio pela zeólita clinoptilolita em coluna de leito fixo, segundo planejamento experimental 2

VARIÁVEIS/NÍVEIS		(-1)	0	(+1)
Vazão (mL/min)		15	20	25
Concentração inicial (ppm)		400	500	600
Fatores		Resposta		
Ensaio	V (mL/min)	C ₀ (ppm)	q* (mg Cd/g zeo)	
1	15	400	39,00	
2	25	400	36,47	
3	15	600	50,13	
4	25	600	46,00	
5	20	500	42,95	
6	20	500	42,50	
7	20	500	41,07	

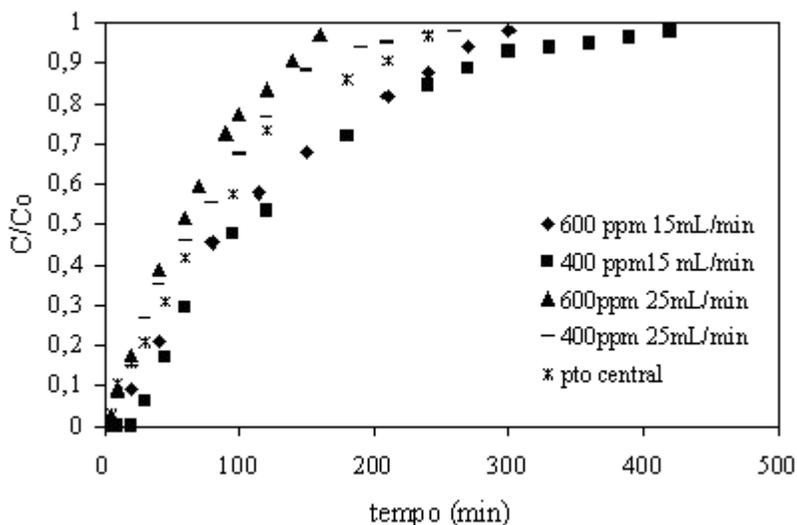


Figura 4. 4 - Curvas de ruptura para o Cd segundo planejamento experimental 2

Um estudo pelo software Statistica 5.0 foi realizado a fim de determinar os efeitos de cada variável investigada no processo. As estimativa dos efeitos encontram-se apresentada no anexo A, nas Tabelas A.2 e A.3. A significância estatística pode ser visualizada na Figura 4.5, que mostra a relação desses efeitos, no qual os valores abaixo de 5% ($p < 0,05$) não são significativos.

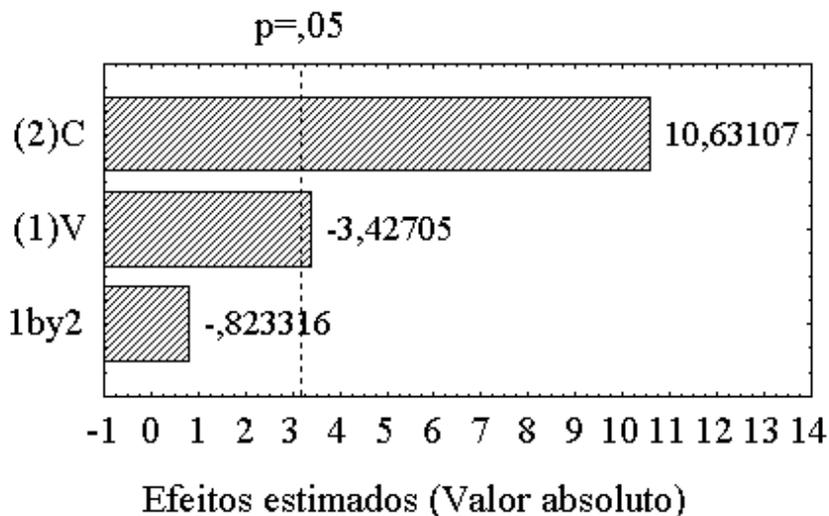


Figura 4. 5 - Diagrama de Pareto de acordo com planejamento experimental 2 para o cádmio

Observa-se que tanto a vazão como a concentração, são parâmetros significativos, e maiores valores de remoção são obtidos em menores vazões (efeito negativo, -3,42705) e maiores concentrações, sendo maior a influência da concentração (efeito positivo, +10,63107).

Baseado no resultado do planejamento 2, foi proposto um modelo que relaciona a capacidade de adsorção (q^*) da zeólita para cádmio com os fatores estudados. Obtendo-se a Equação 4.1 de ajuste.

$$q^* = 42,59 + 5,17C_0 - 1,67V \quad (4.1)$$

É importante destacar que este modelo utiliza valor codificado para as variáveis, ou seja, -1, 0 e 1, e ainda, que a equação é válida somente para o intervalo de concentração e vazão estudado.

Para avaliar a confiabilidade do modelo, observa-se a relação entre o valor previsto pelo modelo e valor observado experimentalmente para q^* , Figura 4.6. A dispersão dos pontos mostrada pelo coeficiente de determinação (R^2) de 0,97 indica a confiabilidade do modelo. Sua validade foi confirmada analisando-se a variância dos resultados (ANOVA), Tabela A.4, Anexo A. O teste da distribuição F fornece com 95% de confiança, que o F calculado é de 9,76 vezes maior que o F tabelado com 2 graus de liberdade para a regressão e 4 graus de liberdade para os resíduos, ($F_{95\%,2,4} = 6,95$), indicando que regressão é altamente significativa e preditiva. Assim pode-se afirmar que o modelo da Equação 4.1 mostrou-se significativo e ajusta bem os valores experimentais.

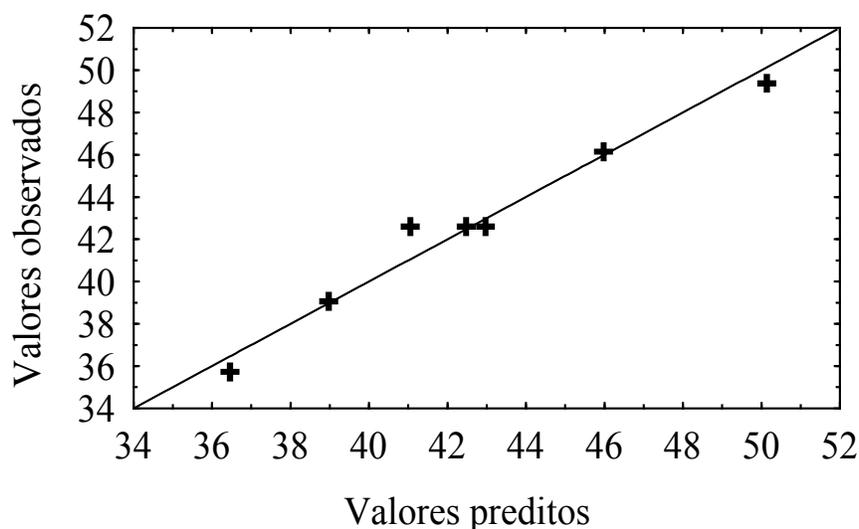


Figura 4. 6 - Relação entre as respostas previstas pelo modelo e as observadas no processo para o cádmio

A Figura 4.7 apresenta a superfície de resposta (a) e as curvas de nível (b) correspondentes, obtidas para o planejamento, relacionando as variáveis com a resposta obtida, nos nível inferior e superior. Verifica-se que a adsorção de cádmio depende da concentração e da vazão e a máxima adsorção ocorre em maiores concentrações e menores vazões.

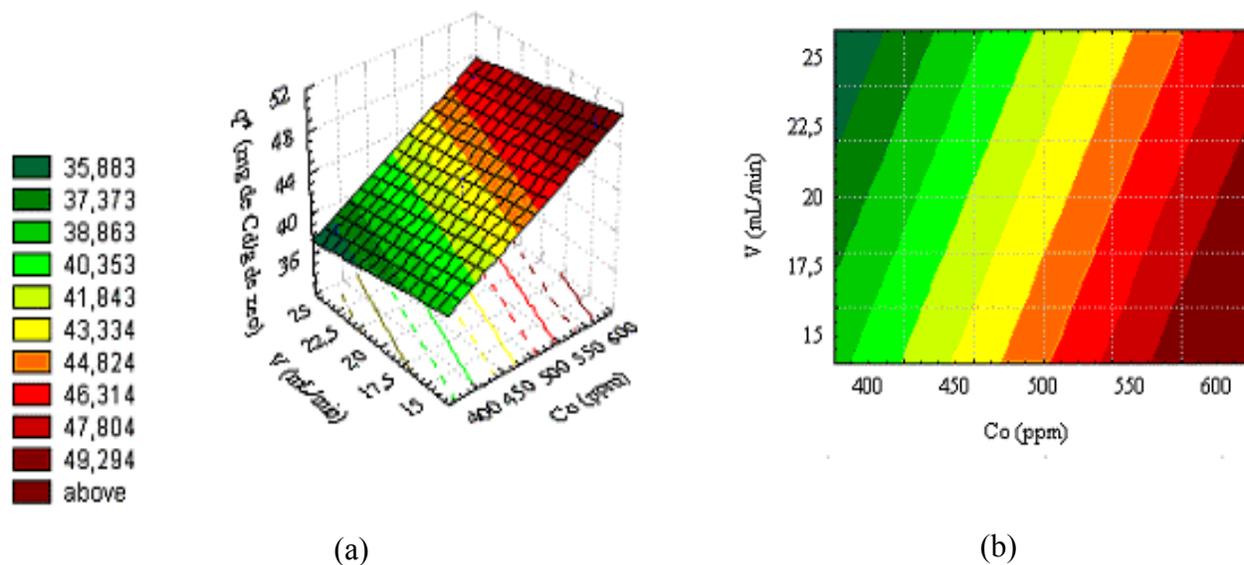


Figura 4. 7 - Superfície de resposta (a) e curvas de nível (b) para adsorção de cádmio em zeólita

4.3. ZONA DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA (ZTM) PARA A ADSORÇÃO DE CHUMBO EM ZEÓLITA CLINOPTILOLITA

Para investigar o efeito da vazão na adsorção de chumbo em zeólita clinoptilolita a concentração de alimentação foi mantida constante em torno de 1000ppm, enquanto a vazão foi variada em 10, 20, 30 e 50 mL/min.

As curvas de ruptura obtidas nas diferentes vazões de operação estão apresentadas na Figura 4.8.

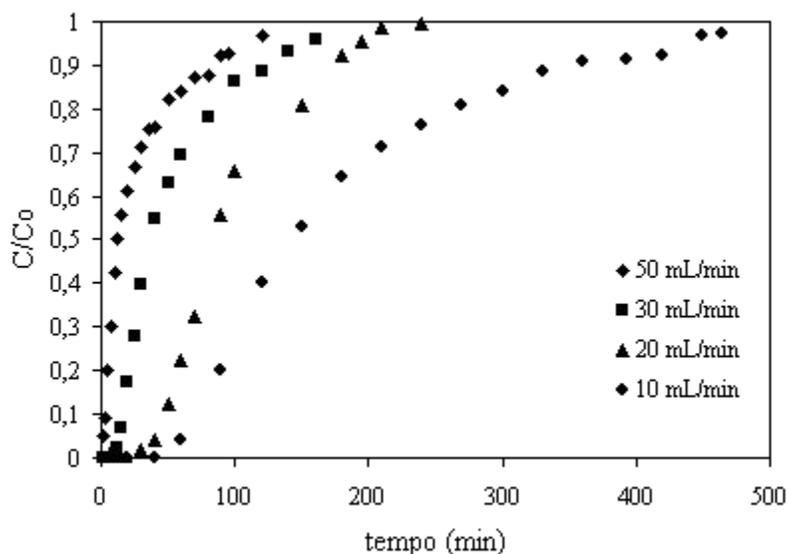


Figura 4.8 - Curvas de ruptura para o sistema Pb – zeólita em diferentes vazões, 1000 ppm

Verifica-se que as curvas de ruptura apresentam diferentes comportamentos, o que indica a forte influência da vazão nas resistências difusionais.

De acordo com Geankoplis (1993), a zona de transferência de massa (ZTM) representada pelo comportamento curvilíneo da curva de ruptura delinea uma extensão do leito na qual a concentração passa do ponto de ruptura para o ponto de exaustão. Quanto menor o comprimento da ZTM, mais próximo da idealidade o sistema se encontra, indicando menor resistência difusional, e conseqüentemente, um processo de adsorção mais favorável.

O processo de adsorção em leito fixo pode ser idealizado como contendo duas regiões, a zona de saturação na qual a solução está em equilíbrio com a solução alimentada e ocorre o processo difusional do seio da fase fluida para a superfície do adsorvente e a zona de transferência de massa onde ocorre a troca iônica, (McCABE *et al.*, 2001).

No processo de adsorção em coluna, o aumento da vazão resulta numa redução da resistência de transferência de massa no filme, conseqüentemente, uma redução da zona de transferência de massa (ZTM) como observado por Vijayaranghavan *et al.*, (2005). No entanto, aumentando-se a vazão atinge-se um ponto em que ocorrerá um aumento da ZTM, pois o fluido não terá tempo de residência suficiente para que ocorra a adsorção, pois o fenômeno de transferência de massa (TM) para a troca pode não ser

capaz de acompanhar as altas taxas de TM necessárias para uma alta vazão. Assim pode-se selecionar uma vazão ótima que minimize as resistências externas a transferência de massa.

Na Tabela 4.3 são apresentados os valores calculados para a quantidade removida de metal pelo adsorvente até a saturação (q^*) calculada pela Equação 3.1; a quantidade removida de metal até o ponto de ruptura, ou seja, a capacidade útil da coluna, pela Equação 3.2 e a ZTM que corresponde à diferença entre a altura total e útil do leito, pela Equação 3.6.

Tabela 4.3 - Valores dos parâmetros de transferência de massa para adsorção de chumbo

Vazão (mL/min)	q^* (mg de Pb/g de zeólita)	q_u (mg de Pb/g de zeólita)	ZTM (cm)
10	87,0	27,3	8,92
20	96,2	37,6	7,93
30	78,5	20,7	9,58
50	61,0	2,4	12,5

Pela Tabela 4.3, observa-se que na vazão de 20mL/min foi obtido o menor valor de comprimento da ZTM (7,93 cm), assim como uma maior quantidade total de chumbo removido ($q^*=96,2$ mg de Pb/g de zeólita) e também uma maior quantidade removida de metal até o ponto de ruptura, ($q_u = 37,6$ mg de Pb/g de zeólita).

Determinada uma boa condição de vazão fez-se um planejamento experimental para avaliar tanto a vazão quanto a concentração na capacidade de remoção de chumbo em zeólita, sendo definidas as vazões de 15, 20 e 25 mL/min utilizadas no planejamento experimental.

4.4. ADSORÇÃO DE CHUMBO DE ACORDO COM PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2

A Tabela 4.4 e a Figura 4.9 apresentam os resultados experimentais obtidos para remoção de chumbo em zeólita natural clinoptilolita para cada condição do planejamento experimental 2.

Tabela 4. 4 - Capacidade de adsorção de chumbo pela zeólita clinoptilolita em coluna de leito fixo, segundo planejamento experimental 2

VARIÁVEIS/NÍVEIS		(-1)	0	(+1)
Vazão (mL/min)		15	20	25
Concentração inicial (ppm)		400	500	600

Fatores		Resposta	
Ensaio	V (mL/min)	C ₀ (ppm)	q* (mg Pb/g zeo)
1	15	400	92,53
2	25	600	119,0
3	25	400	93,65
4	15	600	137,0
5	20	500	105,15
6	20	500	106,42
7	20	500	105,0

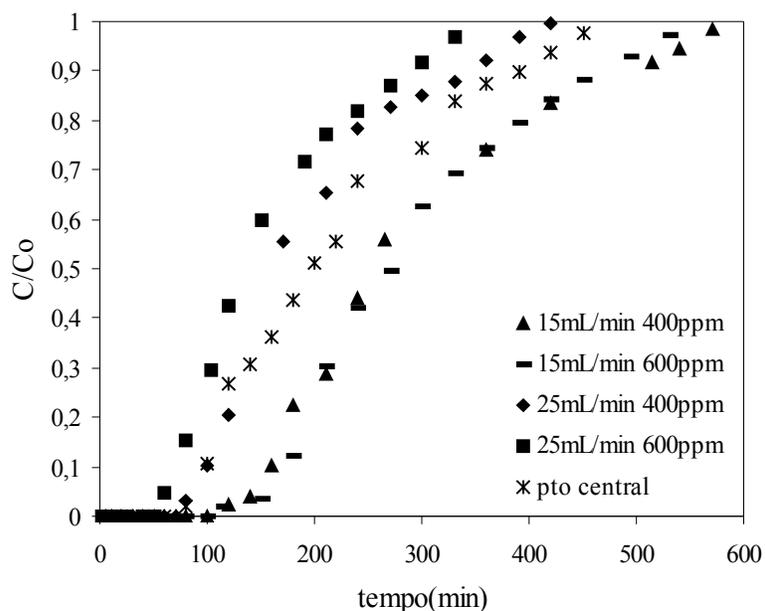


Figura 4. 9 - Curvas de ruptura segundo planejamento experimental 2

A significância estatística pode ser visualizada na Figura 4.10, que mostra a relação desses efeitos, observa-se a concentração como parâmetro significativo, e maiores valores de q^* foram obtidos em maiores concentrações, nas condições estudadas. A estimativa dos efeitos encontra-se apresentada no Anexo B, Tabelas B.2 e B.3.

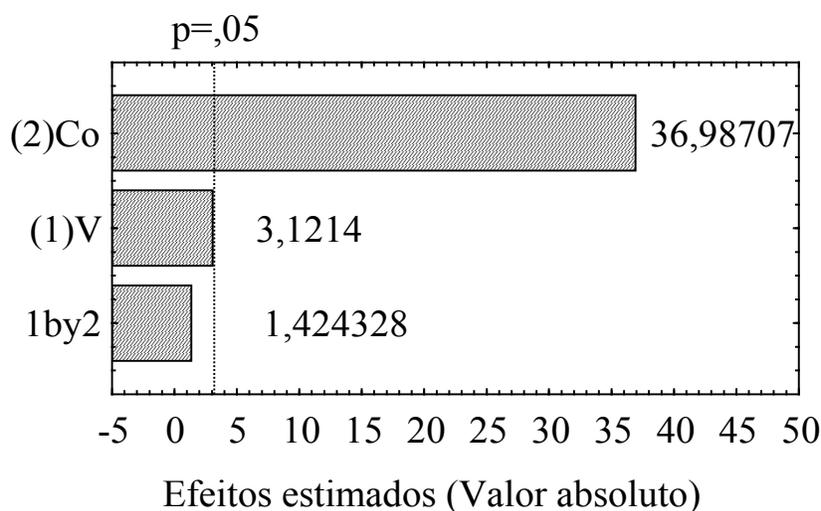


Figura 4. 10 - Diagrama de Pareto de acordo com planejamento experimental para o chumbo

Baseado nestes resultados foi proposto um modelo que relaciona a capacidade de adsorção da zeólita para chumbo com os fatores estudados. Obtendo-se a Equação 4.2 de ajuste. Este modelo utiliza valor codificado para as variáveis, ou seja, -1, 0 e 1, e a equação é válida somente para o intervalo de concentração e vazão estudado.

$$q^* = 105,39 + 12,205 \times C_0 \tag{4.2}$$

Para avaliar a confiabilidade do modelo, observa-se a relação entre o valor previsto pelo modelo e valor observado experimentalmente para q^* , Figura 4.11, a dispersão dos pontos mostrada pelo coeficiente de determinação (R^2) de 0,989 indica a confiabilidade do modelo.

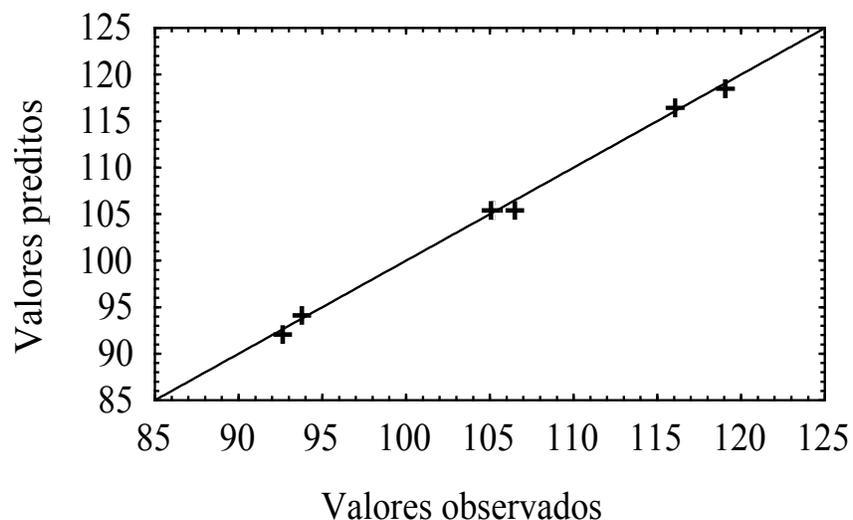


Figura 4. 11 - Relação entre as respostas previstas pelo modelo e observadas no processo para o chumbo

A validade deste modelo foi confirmada analisando-se a variância dos resultados (ANOVA), Tabela B.4, Anexo B. O teste da distribuição F fornece com 95% de confiança, que o F calculado é muito 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, podendo-se afirmar que o modelo da Equação 4.2 mostrou-se significativo e ajusta bem os valores experimentais.

A Figura 4.12 apresenta a superfície de resposta (a) e as curvas de nível (b) correspondentes, obtidas para o planejamento, relacionando as variáveis com a resposta obtida, nos níveis inferior e superior, verificando-se que a adsorção de chumbo depende apenas da concentração e a máxima adsorção ocorre em maiores concentrações.

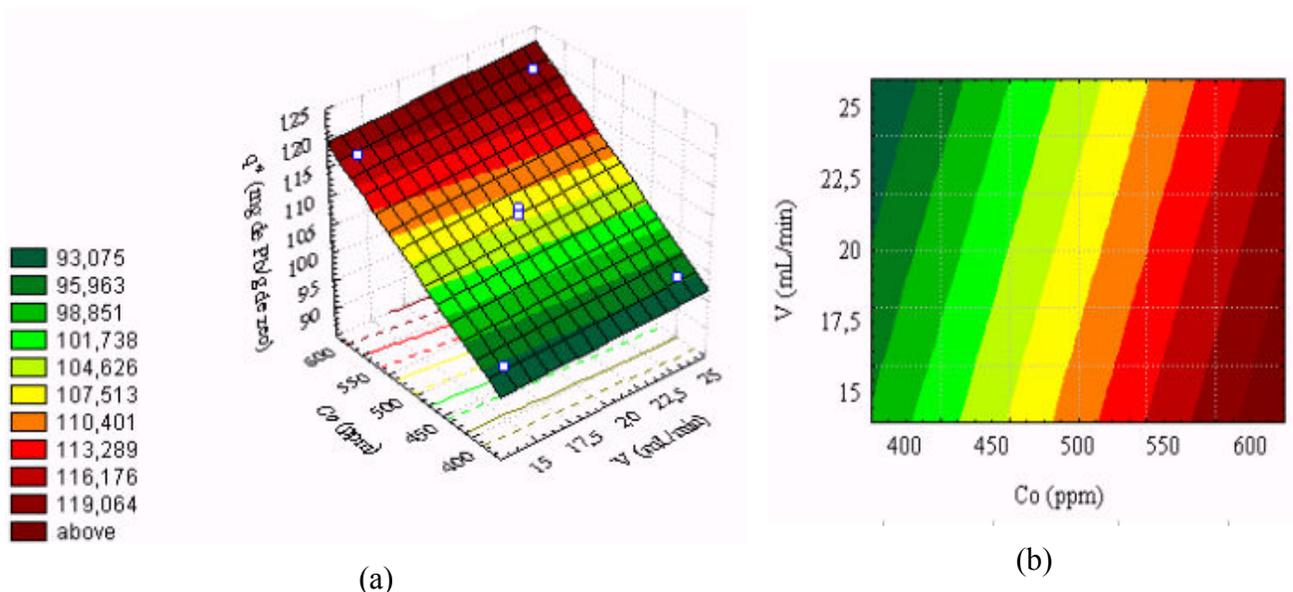


Figura 4.12 - Superfície de resposta (a) e curvas de nível (b) para adsorção de chumbo em zeólita

4.5. ADSORÇÃO DE COBRE DE ACORDO COM PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2

A Figura 4.13 e Tabela 4.5 apresentam os resultados experimentais obtidos para remoção de cobre em zeólita natural clinoptilolita nas condições do planejamento experimental 2.

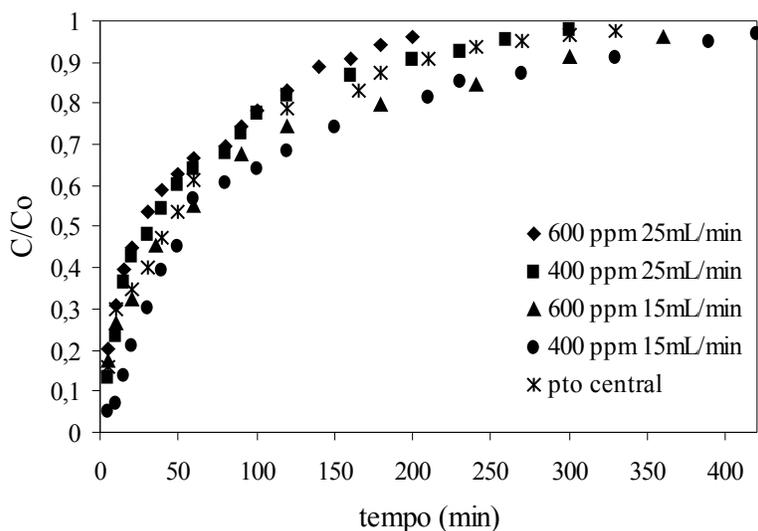


Figura 4.13 - Curvas de ruptura segundo planejamento experimental 2

Tabela 4.5 - Capacidade de adsorção de cobre pela zeólita clinoptilolita em coluna de leito fixo, segundo planejamento experimental 2

VARIÁVEIS/NÍVEIS		(-1)	0	(+1)
Vazão (mL/min)		15	20	25
Concentração inicial (ppm)		400	500	600
Fatores		Resposta		
Ensaio	V (mL/min)	C ₀ (ppm)	q* (mg Cu/g zeo)	
1	15	400	31,00	
2	25	400	29,94	
3	15	600	40,15	
4	25	600	37,30	
5	20	500	34,96	
6	20	500	34,71	
7	20	500	33,98	

A significância estatística pode ser observada na Figura 4.14, que mostra a relação desses efeitos, verifica-se que tanto a vazão como a concentração, são parâmetros significativos, e maiores valores de q* foram obtidos em menores vazões e maiores concentrações, nas condições estudadas. As estimativas dos efeitos encontram-se apresentados no anexo C, Tabelas C.1 e C.3.

Baseado no resultado do planejamento foi proposto um modelo que relaciona a capacidade de adsorção de cobre em zeólita com os fatores estudados, obtendo-se a Equação 4.3 de ajuste.

$$q^* = 34,58 + 4,13C_0 - 0,98V \quad (4.3)$$

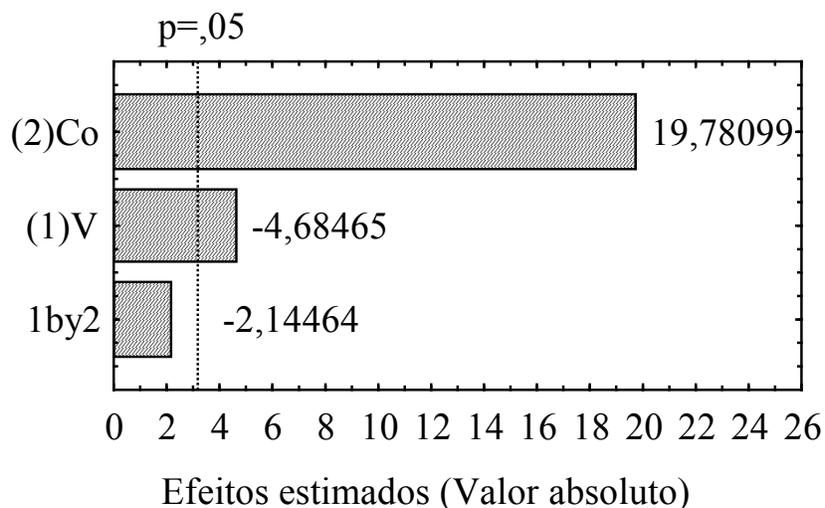


Figura 4. 14 - Diagrama de Pareto de acordo com o planejamento experimental para o cobre

Para avaliar a confiabilidade do modelo, observa-se a relação entre o valor previsto pelo modelo e valor observado experimentalmente para q^* , Figura 4.15, a dispersão dos pontos mostrada pelo coeficiente de determinação (R^2) de 0,98 indica a confiabilidade do modelo. É importante observar que este modelo utiliza valor codificado para as variáveis, ou seja, -1, 0 e 1, e ainda, que a equação proposta é válida somente para o intervalo de concentração estudado, de 400 a 600 ppm e vazão de 15 e 25mL/min.

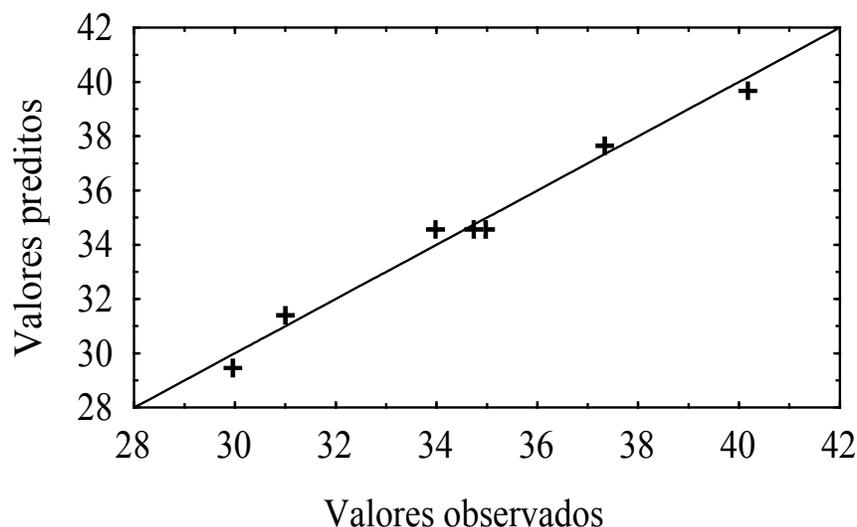


Figura 4. 15 - Relação entre as respostas previstas pelo modelo e as respostas observadas no processo

A validade deste modelo foi confirmada analisando-se a variância dos resultados (ANOVA), Tabela C.4, anexo C. O teste da distribuição fornece que o F calculado é de 15,64 vezes maior que o F tabelado ($F_{95\%,2,4} = 6,95$), indicando que regressão é altamente significativa e preditiva. Assim pode-se afirmar que o modelo da Equação 4.3 mostrou-se significativo e ajusta bem os valores experimentais.

A Figura 4.16 apresenta a superfície de resposta (a) e as curvas de nível (b) correspondentes para o cobre, relacionando as variáveis com a resposta obtida, nos níveis inferior e superior.

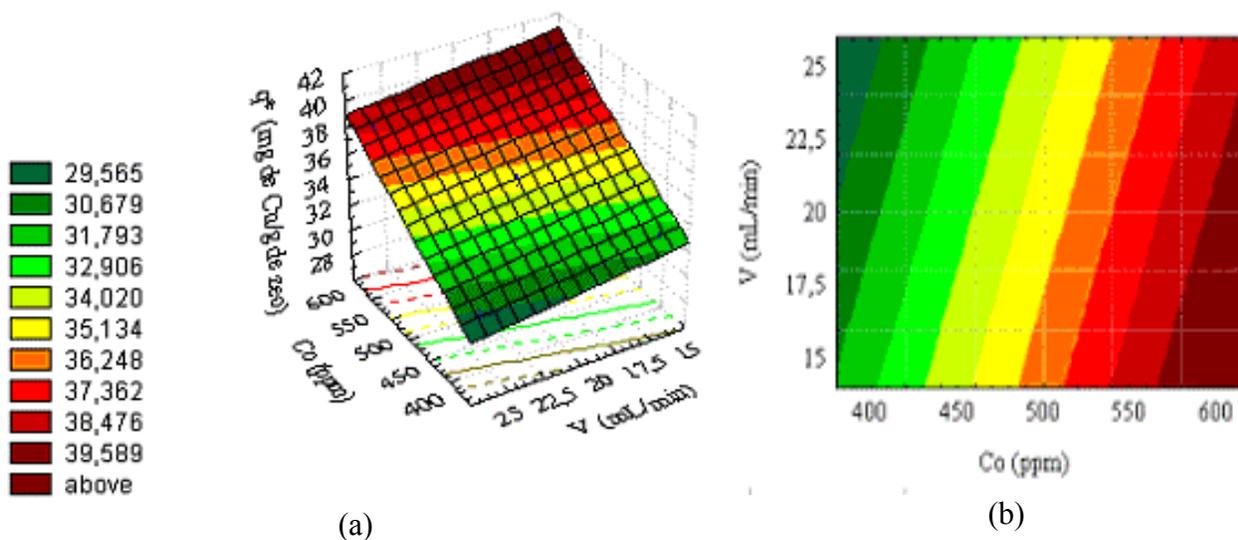


Figura 4. 16 - Superfície de resposta (a) e curvas de nível (b) para adsorção de cobre em zeólita

Este resultado indica que a adsorção de cobre depende da concentração e da vazão e a máxima adsorção ocorre em maiores concentrações e menores vazões.

4.6. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO PARA OS METAIS CÁDMIO, CHUMBO E COBRE

A partir do balanço de massa realizado sobre as curvas de ruptura obtidas experimentalmente, apresentadas no item 4.7, nas concentrações de 300, 400, 600 e 700 ppm na vazão de 15mL/min, para cádmio e cobre e 25mL/min para o chumbo, obteve-se os valores de quantidade removida, q^* apresentados na Tabela 4.6. Para a concentração de 500 ppm este valor foi obtido a partir da equação de ajuste dos respectivos planejamentos experimentais, Equação 4.1 para o Cd, Equação 4.2 para o Cu e Equação 4.3 para o Pb.

Tabela 4. 6 - Capacidade de remoção de Cd, Pb e Cu para obtenção das isotermas de adsorção

Co (ppm)	Q_{Cd}^* (mg de Cd/g zeólita)	Q_{Pb}^* (mg de Pb/g zeólita)	Q_{Cu}^* (mg de Cu/g zeólita)
300	33,47	81,00	26,77
400	39,00	93,18	31,00
500	44,24	105,4	37,73
600	50,13	117,6	40,15
700	49,78	120,2	40,43

Os modelos de Langmuir e de Freundlich ajustaram os dados experimentais, empregando o método de estimação não-linear Quase-Newton do software STATISTICA for Windows® versão 5.0 e estão mostrados na Figura 4.17. Os parâmetros de equilíbrio estimados são mostrados na Tabela 4.7.

Tabela 4. 7 - Parâmetros obtidos pela regressão não-linear: Langmuir e Freundlich

Metais	Langmuir			Freundlich		
	q_{max} (mg/g)	b (mg/L)	R^2	K_d	n	R^2
Cádmio	84,00	0,00220	0,998	2,00	0,49	0,997
Chumbo	200,54	0,00223	0,998	5,12	0,49	0,997
Cobre	70,44	0,00210	0,996	1,56	0,50	0,995

Através da Figura 4.17 verifica-se que tanto o modelo de Langmuir como o modelo de Freundlich representaram adequadamente os dados de equilíbrio. A curva do modelo de Langmuir mostrou um comportamento de isoterma do tipo favorável para todos os metais. A Tabela 4.7 mostra capacidade máxima de adsorção, q_{max} , de 200,54 mg de Pb/g de zeólita para o chumbo, 84 mg de Cd/g de zeólita para o cádmio e 70,44 mg de Cu/g de zeólita para o cobre, esses valores indicam afinidade de $Pb > Cd > Cu$.

De acordo com o modelo de Freundlich, a constante relacionada à capacidade do adsorvente K_d é uma indicação da capacidade de adsorção do adsorvente, maiores valores de K_d representam uma maior afinidade do adsorvente pelo metal (Sag *et al.*, 2000). Verifica-se pela Tabela 4.7, K_d de 5,12 para o Pb, 2,0 para o Cd e 1,56 para o Cu. De acordo com estes valores a ordem de afinidade da zeólita clinoptilolita será Pb>Cd>Cu, o que está de acordo com trabalhos de Faghihian *et al.*, (1999) e Ouki & Kavannagh (1999) que mostram a maior afinidade da zeólita clinoptilolita natural pelo chumbo.

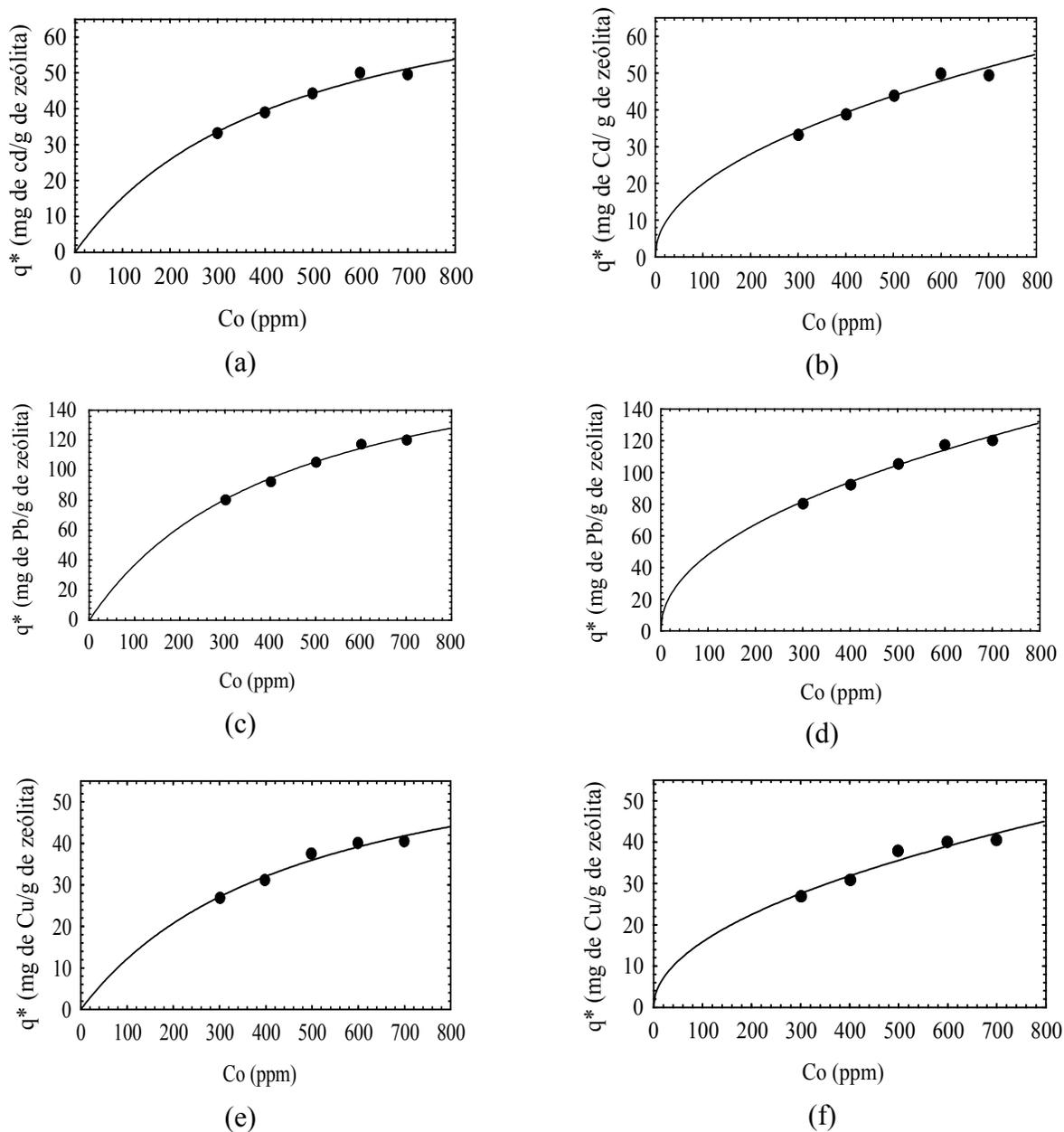


Figura 4. 17 - Isotermas ajustadas pelo modelo de Langmuir (a) para o cádmio (c) para o chumbo (e) para o cobre e pelo modelo de Freundlich (b) para o cádmio (d) para o chumbo e (f) para o cobre.

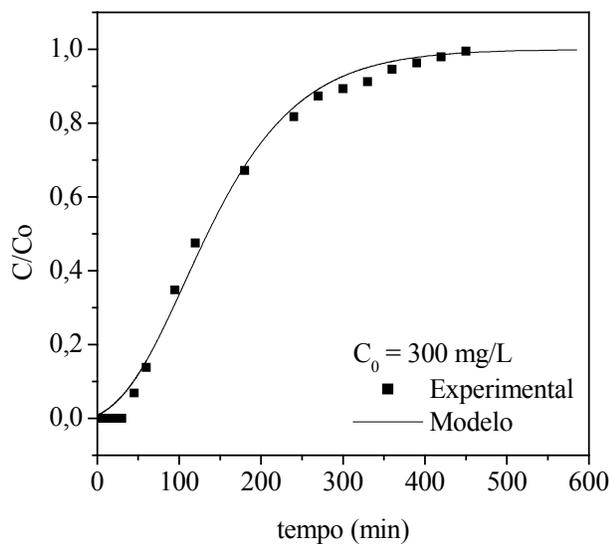
4.7. SIMULAÇÃO DAS CURVAS DE RUPTURA

Para a modelagem matemática da adsorção dos metais em uma coluna de leito fixo é necessário inicialmente descrever as condições de equilíbrio do sistema. O modelo matemático utilizado para representar o equilíbrio entre as fases fluida e sólida foi o modelo de isoterma de Langmuir, cujos parâmetros foram ajustados aos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente em sistema contínuo para o cádmio, chumbo e cobre. Foram acrescentados os dados de equilíbrio obtidos por Zambon (2003), $q_{\max}=95,1$ mg de Pb/g de zeólita, $K_d = 0,50$ e $R^2 = 99\%$, para o Pb, relativos à operações em batelada visando comparação com sistema dinâmico.

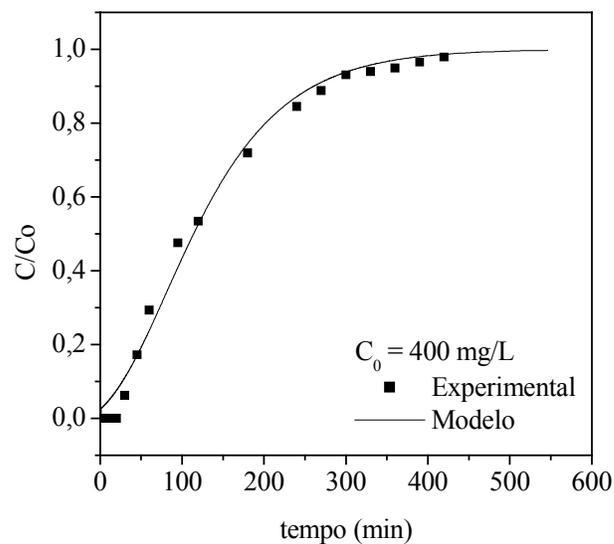
4.7.1 Simulação das curvas de ruptura para o Cádmio

A Figura 4.18 apresenta os resultados experimentais das curvas de ruptura obtidas neste trabalho e os respectivos valores simulados pelo modelo desenvolvido por Silva (2001) já apresentado no item 3.10. observa-se concordância dos resultados obtidos entre as curvas de ruptura experimentais e simuladas, utilizando os parâmetros do modelo de isoterma de Langmuir para sistema dinâmico.

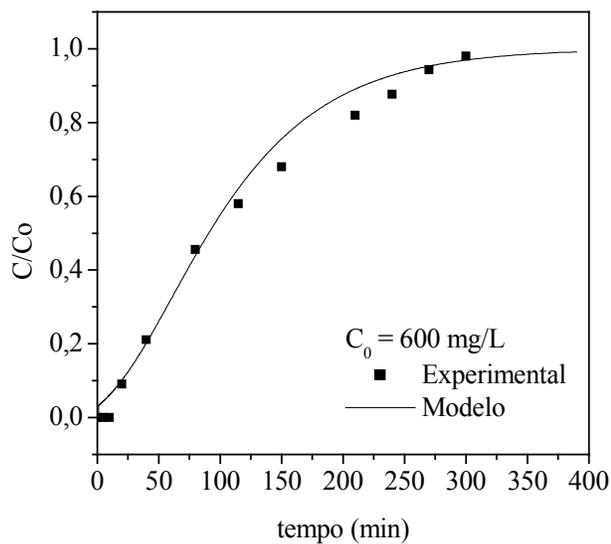
A Tabela 4.8 apresenta os valores dos coeficientes de transferência de massa (K) e de dispersão axial (D_L) estimado pelo modelo matemático para diferentes concentrações de alimentação de cádmio.



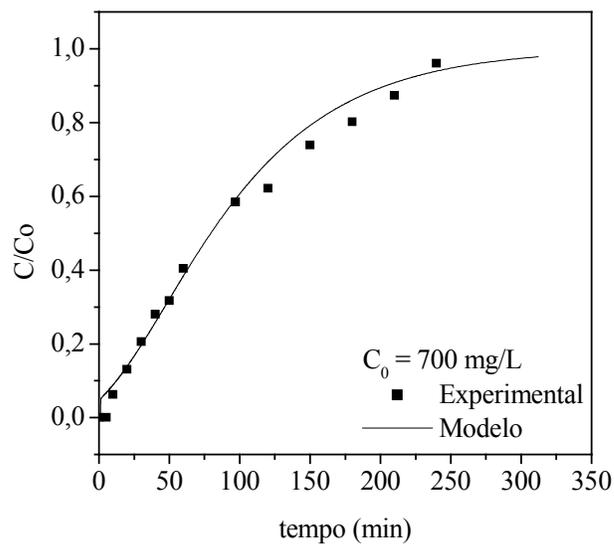
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4. 18 - Curvas de ruptura experimentais e simuladas para o cádmio usando os parâmetros do modelo de Langmuir

Tabela 4.8 - Valores dos coeficientes globais de transferência de massa e dispersão axial do cádmio

Concentração Inicial (ppm)	K x 10⁻² (min⁻¹)	D_L x 10⁻² (cm²/min)	Função Objetivo
300	2,200	2,200	0,015
400	1,850	2,175	0,022
600	1,925	2,037	0,021
700	1,825	2,087	0,019

Observa-se que os valores de transferência de massa na fase sólida variam com a mudança na concentração inicial de cádmio, ou seja, é dependente da concentração, pois pode ter sua taxa e capacidade de adsorção afetada pela alteração de concentração. O coeficiente de dispersão axial (D_L) assume valores relativamente próximos, na mesma ordem de grandeza (10^{-2} cm²/min) indicando que este parâmetro não é muito afetado pela concentração de alimentação. A função objetivo apresentou valores muito pequenos, o que demonstra coerência entre os dados experimentais e simulados para a concentração de cádmio na saída da coluna.

4.7.2 Simulação das curvas de ruptura para o Chumbo

A Figura 4.19 apresenta os resultados experimentais e simulados para a adsorção de chumbo em zeólita clinoptilolita, cujos parâmetros foram ajustados aos dados de equilíbrio obtidos em regime batelada, $q_{\max}=95,1$ mg de Pb/g de zeólita, $K_d = 0,50$ (Zambon, 2003) e em regime contínuo, por este trabalho, item 4.6.

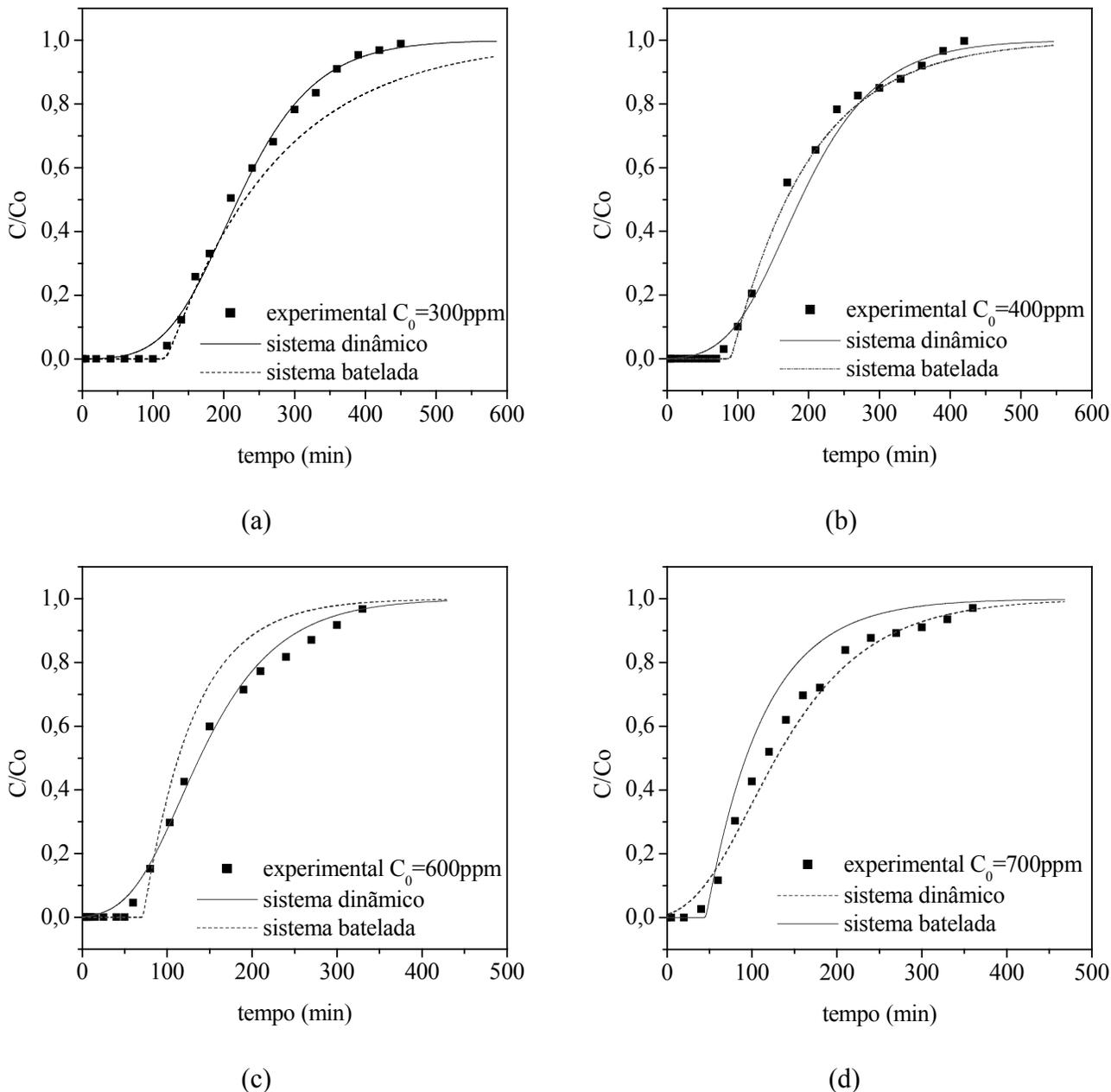


Figura 4. 19 - Curvas de ruptura experimental e simulada para o chumbo usando os parâmetros do modelo de Langmuir obtidos para o sistema dinâmico e batelada

Através dos resultados observa-se concordância dos resultados obtidos entre as curvas de ruptura experimentais e simuladas, quando utilizados os parâmetros do modelo de isoterma de Langmuir obtida de forma dinâmica. Quando as curvas foram simuladas para os dados obtidos pelo processo em batelada,

estes dados ajustaram melhor dos dados experimentais no início do processo, até a ruptura do leito, após este período o ajuste não foi adequado.

Para operações em coluna, as concentrações nas fases fluida e sólida variam com o tempo e a posição na coluna. Com isso, o equilíbrio de fases obtido pela isoterma dinâmica representou mais adequadamente o equilíbrio de adsorção do chumbo do que em batelada.

Cossich *et al.*, (2004) empregaram os parâmetros da isoterma de Langmuir obtidas em sistema batelada para o íon cromo para modelar e simular os dados das curvas de ruptura em regime contínuo, e os dados obtidos representaram adequadamente os dados de equilíbrio em coluna.

Sánchez *et al.*, (1999) investigaram a capacidade de adsorção em sistema batelada e contínuo dos íons cobre e zinco pela alga marinha *C. nodosa* e observaram que a capacidade máxima de adsorção para o cobre não depende da forma de operação, batelada ou contínua, contudo, para o íon zinco um comportamento diferente foi observado, ou seja, a capacidade máxima de adsorção apresentou valores maiores para sistema contínuo em comparação com batelada.

Portanto, dependendo do íon metálico investigado, os dados de equilíbrio obtidos em sistema batelada nem sempre podem ser empregados para representar os dados de curvas de ruptura experimentais.

Os resultados apresentados na Figura 4.19 mostram, pelos perfis das curvas de ruptura experimentais, que quanto mais elevada a concentração inicial de chumbo, menor foi o tempo de ruptura e mais rapidamente ocorreu a saturação da zeólita.

A Tabela 4.9 apresenta os valores dos coeficientes de transferência de massa (K) e de dispersão axial (D_L) estimado pelo modelo matemático para diferentes concentrações de alimentação de chumbo.

Assim como observado para o cádmio, os valores de transferência de massa na fase sólida, em sistema dinâmico, variam com a mudança na concentração inicial de metal, e o coeficiente de dispersão axial (D_L) assume valores relativamente próximos, na mesma ordem de grandeza (10^{-2} cm²/min) indicando que este parâmetro não é muito afetado pela concentração de alimentação.

Tabela 4. 9 - Valores dos coeficientes globais de transferência de massa e dispersão axial para a simulação do chumbo estimado em sistema dinâmico e batelada

Sistema	Concentração Inicial (ppm)	K x 10⁻² (min⁻¹)	D_L x 10⁻² (cm²/min)	Função Objetivo
Dinâmico	300	2,90	1,85	0,013
Batelada		0,65	2,57	0,094
Dinâmico	400	2,35	2,02	0,037
Batelada		0,91	3,02	0,010
Dinâmico	600	2,04	2,18	0,019
Batelada		1,70	1,95	0,12
Dinâmico	700	1,67	2,26	0,029
Batelada		1,50	2,45	0,13

A função objetivo apresentou valores muito pequenos para o sistema contínuo, o que demonstra coerência entre os dados experimentais e simulados para a concentração de chumbo na saída da coluna. O mesmo não foi observado para o sistema batelada, conseqüentemente, não representam adequadamente os resultados experimentais.

4.7.3 Simulação das curvas de ruptura para o Cobre

A Figura 4.20 apresenta os resultados experimentais e simulados para a adsorção de cobre em zeólita clinoptilolita. Observa-se concordância dos resultados obtidos entre as curvas de ruptura experimentais e simuladas.

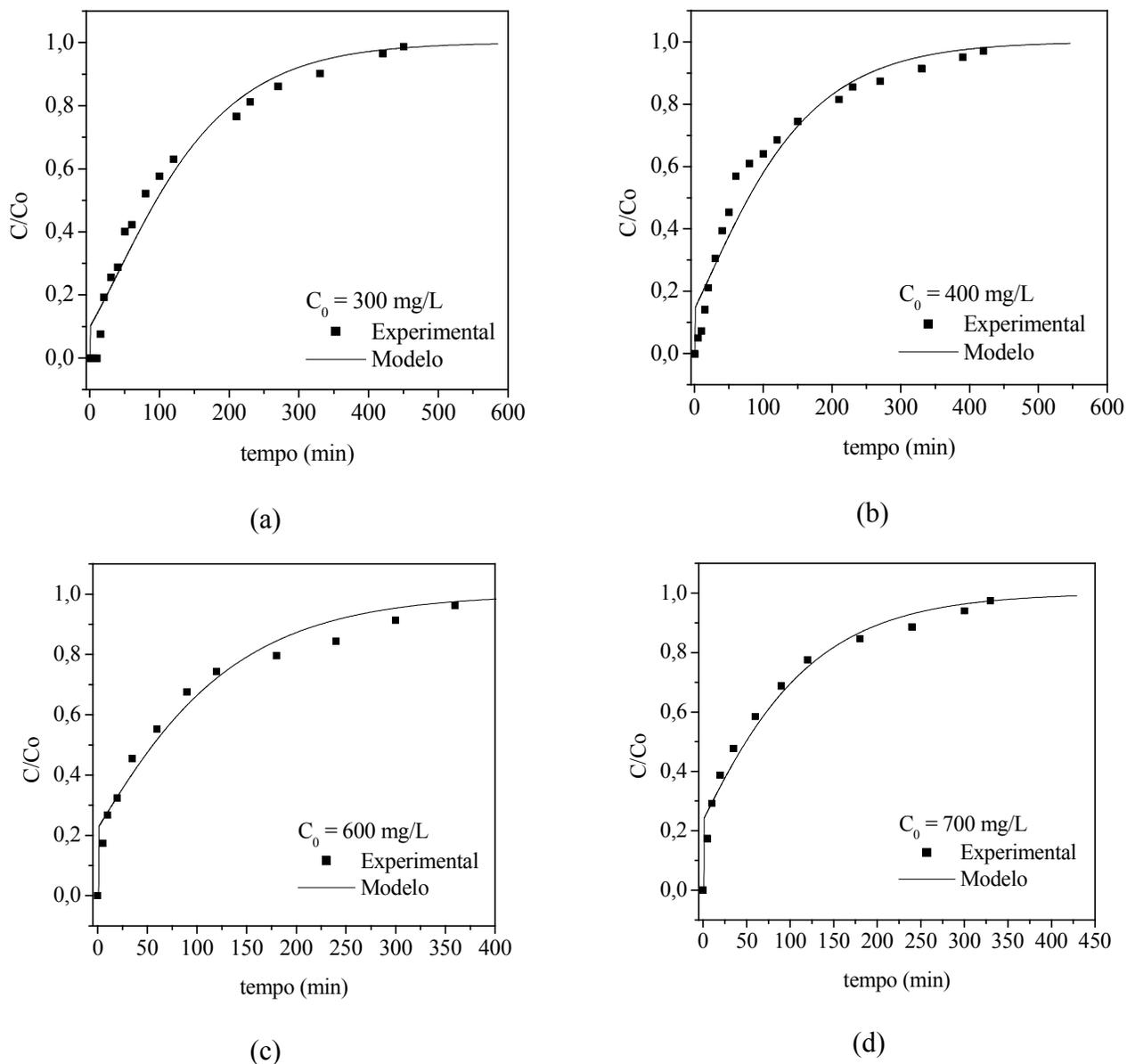


Figura 4. 20 - Curvas de ruptura experimental e simulada para o cobre usando os parâmetros do modelo de Langmuir

A Tabela 4.10 apresenta os valores dos coeficientes de transferência de massa (K) e de dispersão axial (D_L) estimado pelo modelo matemático para diferentes concentrações de alimentação de cobre.

Observa-se também que K variou com a variação da concentração do metal e D_L não é muito afetado pela concentração de alimentação. A função objetivo também demonstrou coerência entre os dados experimentais e simulados para a concentração de cobre na saída da coluna.

Tabela 4. 10 - Valores dos coeficientes globais de transferência de massa e dispersão axial do cobre

Concentração Inicial (ppm)	K x 10⁻² (min⁻¹)	D_L x 10⁻² (cm²/min)	Função Objetivo
300	1,450	2,575	0,074
400	1,344	2,33	0,086
600	1,25	2,77	0,021
700	1,30	2,35	0,017

4.8. ANÁLISE DOS ENSAIOS DE MISTURA DOS METAIS

4.8.1 Efeito sinérgico entre os metais

As Figuras 4.21 – Figura 4.24 apresentam as curvas de ruptura obtidas em diversas condições de mistura dos metais e a Tabela 4.11 apresenta as capacidades de remoção nestas condições.

Tabela 4. 11 – Capacidade de remoção nas diversas condições de mistura

C_{Cd}	C_{Pb}	C_{cu}	q_{Cd}	q_{Pb}	q_{Cu}	q*
400	0	0	39,00	0	0	39,00
0	400	0	0	92,53	0	92,53
0	0	400	0	0	31,00	31,00
200	400	0	14,00	68,90	0	83,00
200	0	400	11,00	0	17,20	28,20
0	200	400	0	44,33	15,00	59,33
400	200	0	14,00	52,56	0	66,56
400	0	200	12,10	0	9,91	22,01
0	400	200	0	79,47	19,13	98,60
200	200	200	15,51	71,00	10,66	97,17

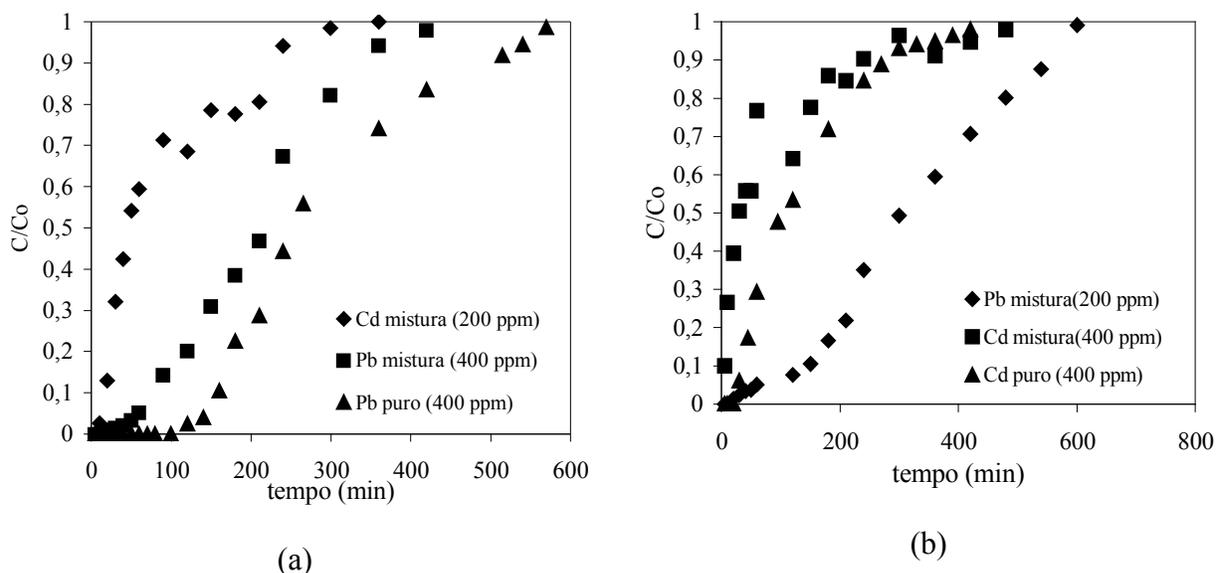


Figura 4.21 - Curvas de ruptura para mistura de metais Cd e Pb: (a) Cd (200 ppm) + Pb (400 ppm) e Pb (400 ppm) (b) Cd (400 ppm) + Pb (200 ppm) e Cd (400 ppm)

A Figura 4.21 mostra as curvas de ruptura para a mistura dos metais Cd e Pb, analisando as curvas de ruptura, observa-se pela Figura 4.21a que a ruptura do leito assim como a exaustão ocorre mais rapidamente quando Pb se encontra misturado com Cd em comparação com Pb puro, o mesmo foi observado para Cd puro na presença de Pb, pela Figura 4.21b.

Analisando ainda as quantidades removidas dos metais calculadas a partir das curvas de ruptura, nestas condições, mostrado na Tabela 4.11, verifica-se que para o Cd puro (400 ppm), $q^* = 39,00$ mg de Cd/g zeólita, quando o Cd se encontra misturado com Pb (200 ppm) $q_{Cd} = 14,00$ mg de Cd/g de zeólita e $q_{Pb} = 52,56$ mg de Pb/g de zeólita. Enquanto para o Pb puro (400 ppm) $q^* = 92,53$ mg de Pb/g de zeólita, quando Pb (400 ppm) misturado com Cd (200 ppm) tem-se $q_{Pb} = 68,90$ mg de Pb/g de zeólita e $q_{Cd} = 14,00$ mg de Cd/g de zeólita. Ou seja, houve uma redução de 64,11% na quantidade removida de Cd quando misturado com Pb e uma redução de 25,24% de Pb quando misturado com cádmio, ou seja o processo é mais seletivo para o chumbo.

A Figura 4.22 mostra as curvas de ruptura obtidas para a mistura dos metais Cu e Pb. Analisando as curvas de ruptura, observa-se pela Figura 4.22a que a ruptura do leito, assim como a exaustão ocorre mais rapidamente quando o Pb se encontra misturado com o Cu em comparação com o Pb puro. O

mesmo foi observado para o Cu puro, pela Figura 4.22b observa-se que a ruptura e a exaustão do Cu quando misturado com Pb ocorreu mais rapidamente.

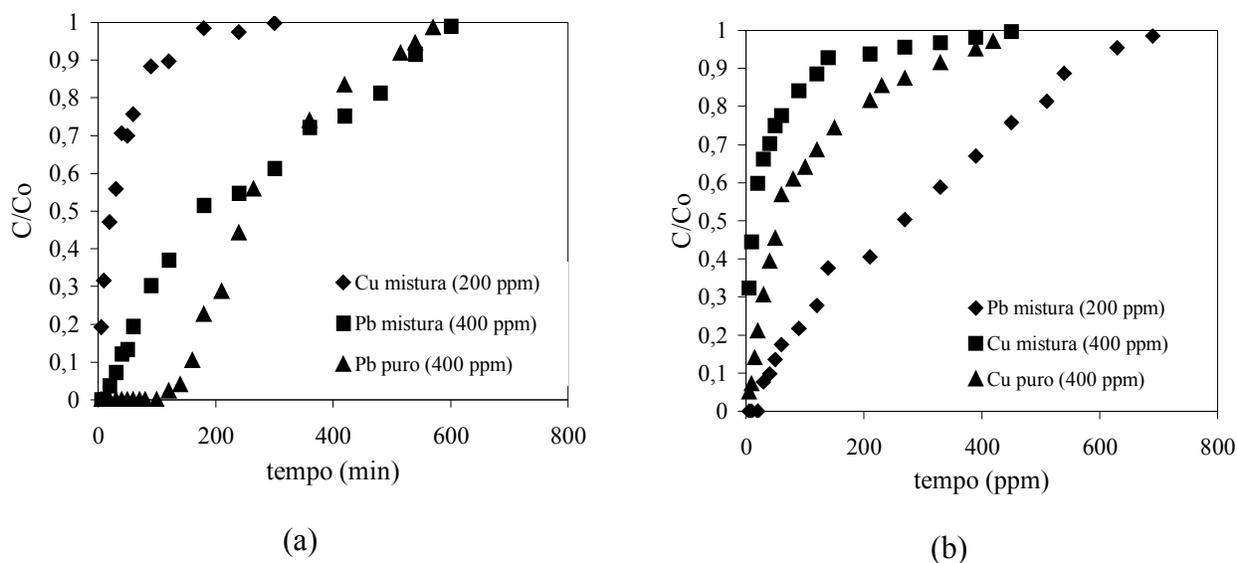


Figura 4. 22 - Curvas de ruptura para mistura de metais Cu e Pb: (a) Cu (200 ppm) + Pb (400 ppm) e Pb puro(400 ppm) (b) Cu (400 ppm) + Pb (200 ppm) e Cu puro (400 ppm)

Analisando ainda as quantidades removidas dos metais calculadas a partir das curvas de ruptura, nestas condições, mostrado na Tabela 4.11, verifica-se que para o Cu puro (400 ppm), $q^* = 31,00$ mg de Cu/g zeólita, quando o Cu se encontra mistura com Pb (200 ppm) $q_{Cu} = 15,00$ mg de Cu/g de zeólita e $q_{Pb} = 44,33$ mg de Pb/g de zeólita. Para o Pb puro (400 ppm) $q^* = 92,53$ mg de Pb/g de zeólita, quando Pb (400 ppm) misturado com Cu (200 ppm) tem-se $q_{Pb} = 79,47$ mg de Pb/g de zeólita e $q_{Cu} = 19,13$ mg de Cu/g de zeólita. Ou seja, houve uma redução de 61,60% na quantidade removida de Cu quando misturado com Pb e uma redução de 14,00% de Pb quando misturado com cádmio.

Assim, quando 200 ppm de chumbo está influenciando a remoção de Cd e Cu, ocorre uma queda na quantidade de remoção destes metais em índice superior a 60%. Enquanto a influência de 200 ppm de Cd e 200 ppm de Cu reduz em 25,24% e 14% a remoção de chumbo. Da mesma forma que no ensaio envolvendo Pb+Cd neste caso, Pb+Cu, a remoção de chumbo foi favorecida.

A Figura 4.23 mostra as curvas de ruptura obtidas para a mistura dos metais Cu e Cd, observa-se um comportamento semelhante das curvas de ruptura. Pela Figura 4.23a observa-se que a ruptura do leito, assim como a exaustão ocorre mais rapidamente quando o Cd se encontra misturado com o Cu em

comparação com o Cd puro. O mesmo foi observado para o Cu puro, pela Figura 4.23b observa-se que a ruptura e a exaustão do Cu quando misturado com Cd ocorreu mais rapidamente.

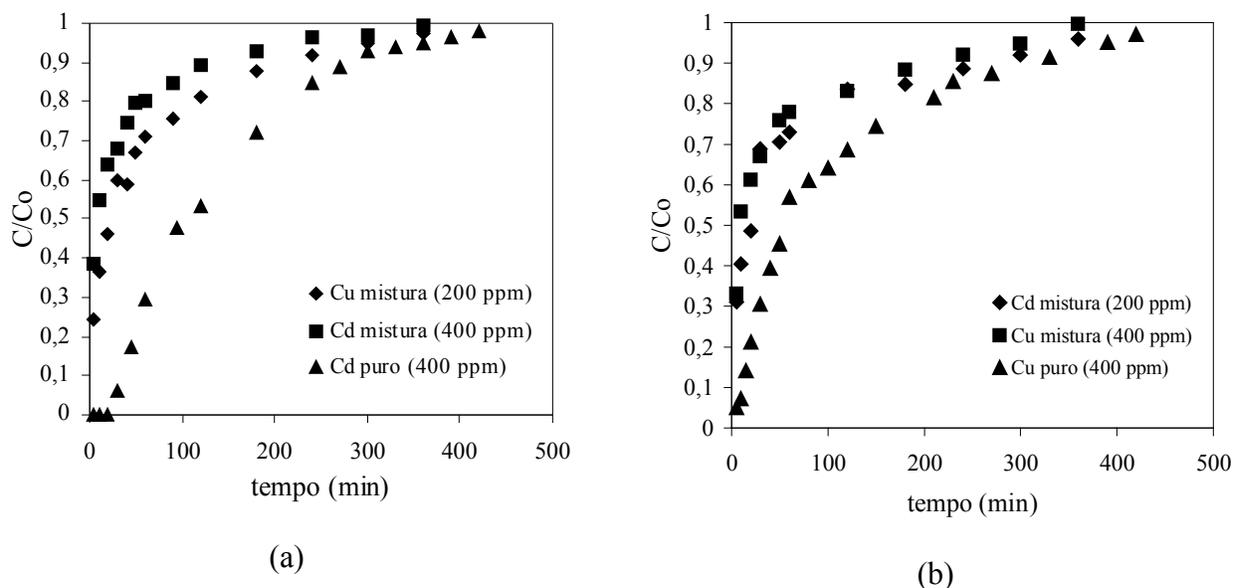


Figura 4. 23 Curvas de ruptura para mistura de metais Cu e Cd: (a) Cu (200 ppm) + Cd (400 ppm) e Cd puro (400 ppm) (b) Cu (400 ppm) + Cd (200 ppm) e Cu puro (400 ppm)

Analisando ainda as quantidades removidas dos metais calculadas a partir das curvas de ruptura, nestas condições, mostrado na Tabela 4.11, verifica-se que para o Cu puro (400 ppm), $q^* = 31,00$ mg de Cu/g zeólita, quando o Cu se encontra mistura com Cd (200 ppm) $q_{Cu} = 17,20$ mg de Cu/g de zeólita e $q_{Cd} = 11,00$ mg de Cd/g de zeólita. Para o Cd puro (400 ppm) $q^* = 39,00$ mg de Cd/g de zeólita, quando Cd (400 ppm) misturado com Cu (200 ppm) tem-se $q_{Cd} = 12,10$ mg de Cd/g de zeólita e $q_{Cu} = 9,91$ mg de Cu/g de zeólita. Ou seja, houve uma redução de 69,00% na quantidade removida de Cd quando misturado com Cu e uma redução de 44,50% de Cu quando misturado com Cd, comparativamente neste caso a remoção de Cu foi favorecida.

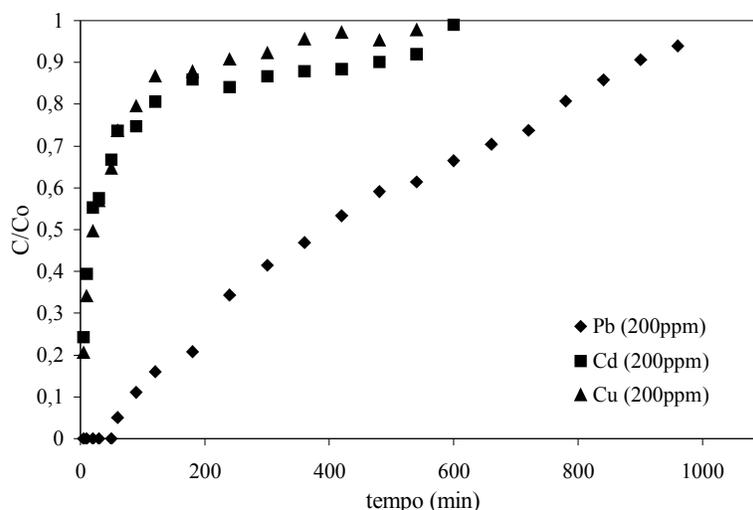


Figura 4. 24 - Curvas de ruptura para mistura de metais Pb (200 ppm) + Cd (200 ppm) + Cu (200 ppm)

Fez-se uma análise comparativa das quantidades removidas dos metais, Tabela 4.11, quando se tem mistura dos três metais Pb (200 ppm) + Cd (200 ppm) + Cu (200 ppm), Figura 4.24, com as misturas dois a dois (200 + 400 ppm), (Figuras 4.21a 4.23), tendo sempre uma concentração total de 600 ppm.

Para a mistura dos três metais, obteve-se uma remoção de Cd, $q_{Cd} = 15,51$ mg de Cd/g de zeólita, para a mistura (200 ppm de Cd + 400 ppm de Pb), $q_{Cd} = 14,00$ mg de Cd/g de zeólita e para a mistura (200 ppm de Cd + 400 ppm de Cu), $q_{Cd} = 11,00$ mg de Cd/g de zeólita, observou-se um aumento na capacidade de remoção quando o três metais se encontram misturados, ou seja a remoção de cádmio foi favorecida em comparação com as misturas dois a dois.

Para o cobre, para a mistura dos três metais, obteve-se uma remoção de $q_{Cu} = 10,60$ mg de Cu/g de zeólita, para a mistura (200 ppm de Cu + 400 ppm de Pb), $q_{Cu} = 19,13$ mg de Cu/g de zeólita e para a mistura (200 ppm de Cu + 400 ppm de Cd), $q_{Cu} = 9,91$ mg de Cu/g de zeólita, observou-se um aumento na capacidade de remoção quando o três metais se encontram misturados em comparação com a mistura (200 ppm de Cu + 400 ppm de Cd), e uma redução com relação a mistura (200 ppm de Cu + 400 ppm de Pb).

Enquanto que para o chumbo, obteve-se uma quantidade de remoção maior na mistura dos três metais em comparação com as misturas dois a dois, $q_{Pb} = 71,00$ mg de Pb/g de zeólita, em misturas dos três metais, para mistura (200 ppm de Pb + 400 ppm de Cd), $q_{Pb} = 52,56$ mg de Pb/g de zeólita e (200 ppm de Pb + 400 ppm de Cu), $q_{Pb} = 44,33$ mg de Pb/g de zeólita.

Comparando a capacidade total de remoção dos metais, quando em mistura, maiores valores foram encontrados para os três metais misturados, $q^* = 97,17$ mg de metais/g de zeólita, e na condição dois a dois, (400 ppm de Pb + 200 ppm de Cu), $q^* = 98,62$ mg de metais/g de zeólita, sendo que a maioria das condições dois a dois causa uma redução da capacidade de remoção.

4.8.2 Planejamento Centróide Simplex

Um Planejamento Centróide Simplex foi realizado a fim de avaliar a influência da composição dos metais (x_{Cd} , x_{Pb} e x_{Cu}), na capacidade total de remoção (q^*) da zeólita clinoptilolita. A Tabela 4.12 apresenta a matriz de delineamento e resposta de capacidade total de remoção para este Planejamento Centróide Simplex.

Tabela 4. 12 - Capacidade de remoção dos metais pesados segundo Planejamento Centróide Simplex

Ensaio	x_{Cd}	x_{Pb}	x_{Cu}	q^*
1	1	0	0	50,13
2	0	1	0	137,00
3	0	0	1	40,15
4	1/3	2/3	0	83,00
5	1/3	0	2/3	28,20
6	0	1/3	2/3	59,33
7	2/3	1/3	0	66,56
8	2/3	0	1/3	22,01
9	0	2/3	1/3	98,60
10	1/3	1/3	1/3	97,17
11	1/3	1/3	1/3	96,15

sendo: 1 = 600 ppm, 1/3 = 200 ppm e 2/3 = 400 ppm

Os efeitos principais das variáveis, composição de Cd (A), Pb (B) e Cu (C) no processo de adsorção de uma mistura destes metais em coluna de leito fixo, conforme planejamento descrito na Tabela 21 foram avaliados no software Statistica 5.0 e são apresentados na Tabela D.2 e D.3 no Anexo D.

A Figura 4.25 apresenta a relação dos efeitos, na qual os valores abaixo de 5% ($p < 0,05$) não são significativos. Nota-se, que a composição de chumbo (A), cádmio (B), cobre (C) e a interação ABC tem efeito significativo e positivo, já as interações AC e AB tem efeito significativo e negativo, a interação BC não foi significativa.

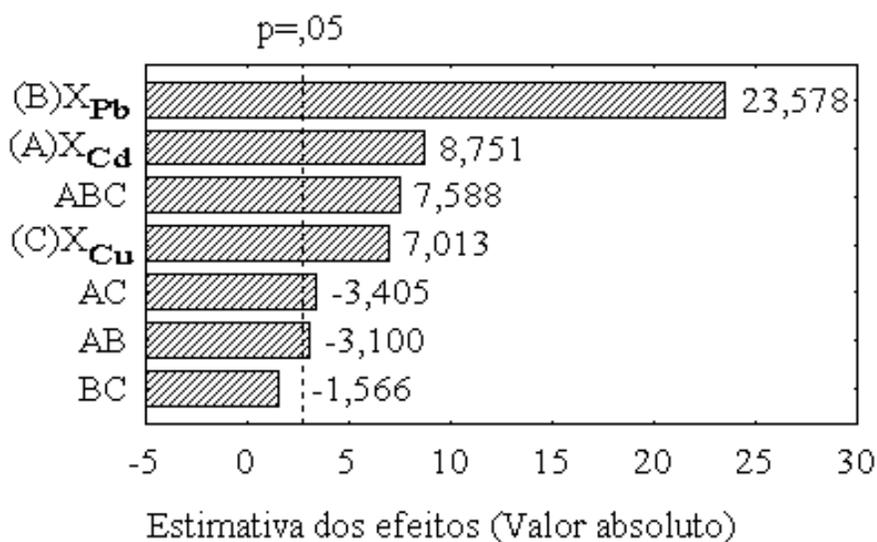


Figura 4. 25 - Diagrama de Pareto obtido do Planejamento Centróide Simplex para mistura dos metais

Com isso verifica-se que a composição de chumbo é a variável mais significativa, maior quantidade de remoção é obtida em maior composição de chumbo, as composições de Cd e Cu também exercem um efeito positivo na remoção. As misturas AC ($x_{Cd}+x_{Cu}$) e AB ($x_{Cd}+x_{Pb}$) exercem um efeito significativo e negativo na capacidade de remoção, ou seja, a mistura destes metais reduz a capacidade total de remoção. Enquanto a mistura ABC ($x_{Cd}+x_{Pb}+x_{Cu}$) exerce um efeito significativo e positivo na capacidade de remoção. Baseado nos efeitos significativos apresentados foi proposto um modelo que relaciona a quantidade total removida dos metais com os fatores estudados. Nesse caso, obteve-se a equação de ajuste 4.4.

$$q^* = 50,10 * x_{Pb} + 131,63 * x_{Cd} + 35,93 * x_{Cu} - 72,37 * x_{Pb} x_{Cd} - 80,62 x_{Pb} x_{Cu} + 1109,89 * x_{Pb} x_{Cd} x_{Cu} \tag{4.4}$$

Para avaliar a confiabilidade do modelo proposto, pode-se observar na Figura 4.26, a relação entre o valor previsto pelo modelo e os valores observados experimentalmente para q^* .

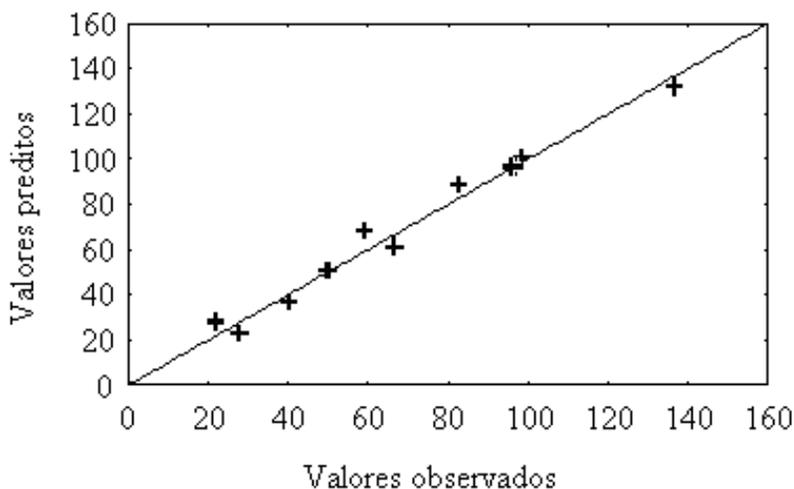


Figura 4. 26 - Relação entre as respostas previstas pelo modelo e as respostas observadas no processo

A reta de coeficiente angular unitário da Figura 4.26 representa a igualdade entre os valores, e os pontos assinalados correspondentes aos valores observados experimentalmente. A pouca dispersão, ou seja, R^2 de 0,98, 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 4.13.

Tabela 4. 13 - ANOVA para o modelo cúbico especial

Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Fcalc
Regressão	12116,5	5	2423,3	50,91
Resíduos	238,0	5	47,6	
Total	12354,5	10	1235,5	

% variação explicada (R^2) = 98,01

$F_{5; 5; 0,05} = 5,05$

O teste da distribuição F fornece com 95% de confiança, que o F calculado é 10 vezes maior que o F tabelado com 5 graus de liberdade para a regressão e 5 graus de liberdade para os resíduos, ($F_{95\%,5,5} = 5,05$), indicando que regressão é altamente significativa e preditiva, podendo-se afirmar que o modelo da Equação 4.4 mostrou-se significativo e ajusta bem os valores experimentais.

A Figura 4.27 apresenta a superfície de resposta (a) e as curvas de nível (b) correspondentes, obtidas para o planejamento, relacionando as variáveis com a resposta obtida, verificando-se que quantidades máximas de remoção foram atingidas em maiores composições de chumbo e menor quantidade de remoção acontece em misturas AC.

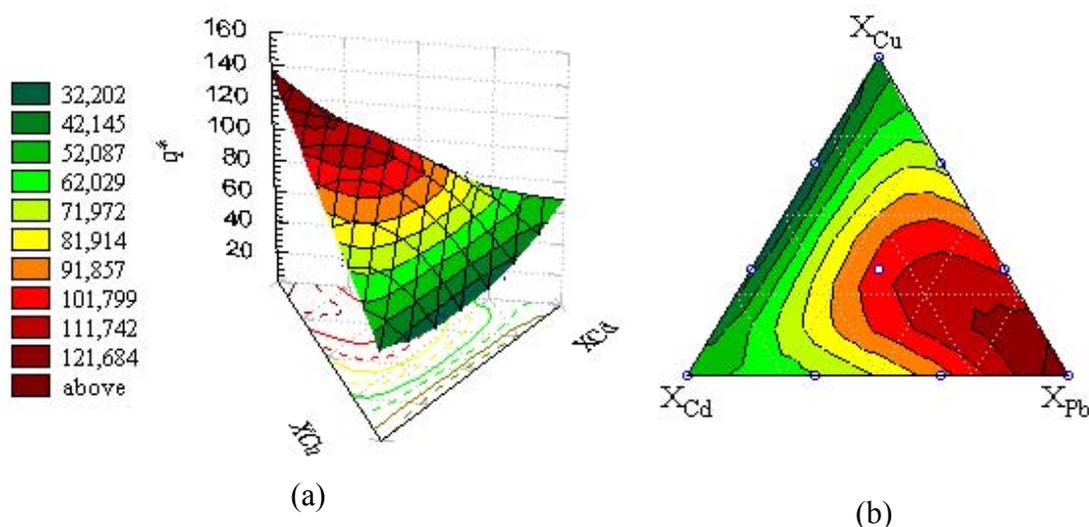


Figura 4. 27 - Superfície de resposta (a) e curvas de nível (b) para o modelo cúbico especial

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste trabalho foi investigada a remoção de cádmio, chumbo e cobre em zeólita natural clinoptilolita em coluna de leito fixo. A partir dos testes de precipitação determinou-se o pH em que não ocorre a precipitação dos metais. Utilizou-se a técnica de planejamento experimental, fatorial, 2^2 com ponto central, para avaliar a influência das variáveis: vazão de alimentação e concentração inicial dos metais, na capacidade de adsorção. Determinou-se uma boa vazão operacional para remoção de chumbo através da avaliação da resistência a transferência de massa. Os dados de equilíbrio para os sistemas monocomponente foram obtidos assim como a simulação das curvas de ruptura e obtenção dos parâmetros de transferência de massa. Ensaio em diversas condições de mistura de metais foram realizados, obtendo-se uma avaliação sinérgica de comparação da capacidade total de remoção dos metais, quando em mistura e por fim a aplicação da técnica de Planejamento Centróide Simplex. A partir dos resultados obtidos neste trabalho pode-se concluir que:

- Os resultados obtidos pelo teste de precipitação do cádmio, chumbo e cobre para minimizar a interferência da precipitação foi de pH 5,0 para os três metais, uma vez que este valor está adequado também à preservação das propriedades da zeólita clinoptilolita.
- Os resultados obtidos de acordo com o planejamento 1 mostraram uma maior remoção de cádmio com aumento da concentração. No entanto em função da faixa da variável vazão ser muito ampla, obteve-se dois extremos quanto à resistência a transferência de massa, assim o efeito da vazão foi muito significativo enquanto o efeito da concentração não mostrou significância, ou seja o efeito da concentração foi mascarado pelo efeito da vazão.

- Os resultados dos ensaios monocomponente obtidos de acordo com o planejamento experimental 2: Para o cádmio, onde foi definido novas condições de vazão e concentração, observou-se que tanto a variável vazão como concentração foram significativas, sendo a concentração mais significativa que a vazão. Maiores quantidades de cádmio foram removidas em maiores concentrações e em menores valores de vazão, dentro das faixas estudadas pelo planejamento. O modelo linear obtido pela metodologia de superfície de resposta foi significativo com R^2 de 97%.

- O estudo dos parâmetros de transferência de massa, assim como as curvas de ruptura indicam que a vazão de operação mais adequada, isto é, aquela que minimiza as resistências difusionais no leito, é 20 mL/min. As curvas de ruptura comprovaram que com o aumento da vazão o ponto de ruptura, o ponto de saturação, a capacidade útil e a capacidade estequiométrica total tendem a ser menores.

- Para o chumbo, verificou-se que nas faixas estudadas, a adsorção depende apenas da concentração inicial de chumbo e que a máxima adsorção ocorre em maiores concentrações em qualquer faixa de vazão. O modelo obtido pela metodologia de superfície de resposta, para a capacidade de adsorção, nas faixas de estudo, mostrou-se estatisticamente significativo com R^2 de 98,9%.

- Para o cobre, verifica-se que tanto a vazão como a concentração, são parâmetros significativos, e maiores quantidades de cobre foram removidas em menores vazões e maiores concentrações, nas condições estudadas. O modelo obtido pela metodologia, para a capacidade de adsorção de cobre, nas faixas de estudo, mostrou-se estatisticamente significativo com R^2 de 98,0 %.

- A isoterma de adsorção foi bem descrita tanto pelo modelo de Langmuir como pelo modelo de Freundlich, com ajustes aos dados experimentais maiores que 99% para todos os casos e a curva do modelo de Langmuir mostrou um comportamento de isoterma do tipo favorável para todos os metais.

- De acordo com o modelo de Freundlich, a constante relacionada à capacidade do adsorvente K_d é uma indicação da capacidade de adsorção do adsorvente, os valores encontrados foram de: K_d de 5,12 para o chumbo, 2,0 para o cádmio e 1,56 para o cobre, sendo estes valores coerentes já que a ordem de afinidade da zeólita clinoptilolita é $Pb > Cd > Cu$. A capacidade máxima de adsorção encontrada foi: q_{max} ,

de 200,54 mg de Pb/g de zeólita para o chumbo, 84 mg de Cd/g de zeólita para o cádmio e 70,44 mg de Cu/g de zeólita para o cobre.

- Os resultados obtidos nas simulações das curvas de ruptura, pelo modelo matemático baseado na resistência a transferência de massa no sólido como etapa controladora descreveu satisfatoriamente a sorção dos metais Cd, Pb e Cu, considerando as isotermas de Langmuir obtidas de forma contínua. Para o chumbo, quando o equilíbrio de fase foi obtido pela isoterma em sistema batelada o ajuste não foi adequado.

- A transferência de massa no sólido (K) foi influenciada pela concentração inicial dos metais Cd, Pb e Cu nas condições estudadas. Enquanto o valor dos coeficientes de dispersão axial (DL) não sofreu influência significativa da concentração.

- Para os resultados obtidos nos ensaios multicomponentes, verificou-se que: Pelo estudo de sinergia, comparando a capacidade total de remoção dos metais, quando em mistura, maiores valores foram encontrados para os três metais misturados, $q^* = 97,17$ mg de metais/g de zeólita, e na condição dois a dois, (400 ppm de Pb + 200 ppm de Cu), $q^* = 98,62$ mg de metais/g de zeólita.

- O Planejamento Centróide Simplex mostrou que a composição de chumbo é a variável mais significativa. A maior quantidade de remoção é obtida em maior composição de chumbo, as composições de Cd e Cu também exercem um efeito positivo na remoção. As misturas AC ($x_{Cd}+x_{Cu}$) e AB ($x_{Cd}+x_{Pb}$) exercem um efeito significativo e negativo na capacidade de remoção, ou seja, a mistura destes metais reduz a capacidade total de remoção. Enquanto a mistura ABC ($x_{Cd}+x_{Pb}+x_{Cu}$) exerce um efeito significativo e positivo na capacidade de remoção.

Finalmente pode-se concluir que o processo de adsorção em zeólita foi satisfatório. Os resultados experimentais dos ensaios monocomponente ajustaram muito bem ao modelo proposto por Silva (2001), baseado no modelo de Langmuir. Para os ensaios multicomponentes o Planejamento Centróide Simplex permitiu uma boa avaliação do processo.

Sugestões para trabalhos futuros:

- Desenvolvimento do estudo com outros adsorventes.
- Estudar novas condições de operação da coluna para determinação de melhor condição para todos os metais.
- Desenvolvimento de modelos matemáticos para representar os dados de equilíbrio de sistemas multicomponentes.
- Planejamento Simplex Centróide com mais pontos de mistura dos três metais em diferentes composições.
- Analisar a adsorção de mistura de outros metais nesta zeólita.
- Desenvolvimento de ensaios com efluente real.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLOWAY, B. J., “**Heavy metals in soil**”, Glasgow: Chapman & Hall, 1990. 339p.
- 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.
- BARROS, M. A. S. D., ARROYO, P. A., SOUSA-AGUIAR, E. F., *et al.*, “**Problemas Ambientales con Soluciones Catalíticas**”, CYTED – Ciência y Tecnologia para el Desarrollo, 1º Edición, Madrid, España, 185p., 2001.
- BRUNS, R. E., IEDA, S.S., NETO, B. B., “**Como Fazer Experimentos – Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**” Editora Unicamp, 2ª edição, Campinas – SP, 416pp., 2003.
- BRECK, D. W., “**Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use**”. New York: John Wiley & Sons, 1974. 771p.
- COSSICH, E. S., “**Biossorção de Cromo (III) pela Biomassa da Alga marinha *Sargassum* sp.**”, Tese de Doutorado, Sc., UNICAMP, Campinas-SP, Brasil, 139p., 2000.
- COSSICH, E. S., SILVA, E. A., TAVARES, C. R. G., *et al.*, “**Biosorption of Chromium (III) by Biomass of Seaweed *Sargassum* sp. In a Fixed-Bed Column**”, Adsorption, v. 10, pp. 129-138, 2004.
- COSTA, C. A., “**Sorção de Íons Cobre, Níquel e Zinco com o Rejeito do beneficiamento de Carvões e outros Matérias Alternativos**”, Dissertação de Mestrado, Universidade federal do rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS, Brasil, 64p., 1998.
- 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.

DYER, A., “**An introduction to zeolite molecular sieves**”. Chichester: John Wiley, p. 68-71, 1988.

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.

FOSTNER, U., WITTMANN, G.T.W., “**Metal Pollution in the Aquatic Environment**”, 2.ed. New York, Springer-Verlag, 1983.

GEANKOPLIS, C. J., **Transport Process and Unit Operations**, Cap: 12, 3 ed., PTR Prentice Hall, USA, 1993.

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

HELFFERICH, F. **Ion exchange**. New York: Dover Publications INC., 1995.

HOMEM, E. M., “**Remoção de chumbo, níquel e zinco em zeólita utilizando sistema de leito fluidizado**”, Dissertação de Mestrado, FEQ/UNICAMP, Campinas-SP, 112p., 2001.

LESTER, J.N., “**Heavy Metals in Wastewater and Sludge Treatment Process**”, Flórida, CRC Press, 1987.

MATHEICAL, J.T., YU, Q., “**Biosorption of Lead (II) and Copper (II) from Aqueous Solutions by Pre-Treated Biomass of Australian Marine Algae**”, Bioresource Tecnology, v. 69, pp. 223-229, 1999.

McCABE, W. L., SMITH, J. C., HARRIOTT, P., **“Unit Operations of Chemical Engineering”**, 6^a edição, Editora McGraw-Hill, 1114p., 2001.

NELDER, J.A., MEAD, R., **“A Simplex Method for Function Minimization”**, The Computer Journal, 7, 308p., 1965.

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.

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

RUTHVEN, D. M., **“Principles of Adsorption and Adsorption Process”**, John Wiley & Sons, New York, 432pp., 1984.

SÃG, Y., ATAÇOGLU, I., KUTSAL, T., **“Equilibrium Parameters for the Single and Multicomponent Biosorption of Cr (VI) and Fe (III) Ions on *Rhizopus arrhizus* in a Packed Column”**, Hydrometallurgy, v. 55, pp. 165-179, 2000.

SANCHEZ, A., BALLESTER, A., BLÁZQUEZ, M. A., GONZÁLEZ, F., MUNOZ, J., HAMMAINI, A., **“Biosorption of Koper and Zinc by *Cymodocea nodosa*”**, FEMS Microbiology Reviews, v. 23, pp. 527-536, 1999.

SILVA E. A., **“Estudo da Remoção dos Íons Cromo(III) e Cobre(II) em Colunas de Leito Fixo pela Alga Marinha *Sargassum sp.*”**, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, Brasil, 165p., 2001.

VEIT, M. T., **“Estimação de parâmetros de transferência de massa para biossorção de cromo (III) e níquel (II) num sistema contínuo em coluna de leito fixo pela biomassa de alga marinha *Sargassum filipendula*”**, Tese de Doutorado, DEQ/UEM, Maringá-PR, 2006.

VIJAYARAGHAVAN, K., JEGAN, J., PALANIVELU, K., VELAN, M., **“Biosorption of Copper, Cobalt and Nickel by Marine Alga *Ulva reticulata* in a packed Column”**, Chemosphere, v.60,pp. 419-426, 2005

VOLESKY, B., **“Detoxification of Metal - Bearing Effluents: Biosorption for the Next Century”**, Hydrometallurgy, v. 59, pp.203-216, 2001.

VOLESKY, B., **“Biosorption of Heavy Metals”**, Boston, USA, CRC Press INC, 396pp., 1990.

WATSON, J. S., **“Separation Methods for Waste and Environmental Applications”**, Marcel Dekker INC., U.S.A., 600p., 1999.

ZAMBON, G. A., **“Remoção de Chumbo (Pb^{2+}) utilizando Zeólita Natural Clinoptilolita”** Dissertação de Mestrado, FEQ/UNICAMP, Campinas-SP, 98p., 2003.

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

Tabela A.1 – Matriz de Delineamento e resposta de capacidade total de remoção para o planejamento experimental 2, para o cádmio.

Ensaio	Co (ppm)	Vazão (mL/min)	Co - Codificado	Vazão - Codificado	q* (mg Cd/g zeo)
1	400	15	-1	-1	39,00
2	600	15	+1	-1	50,13
3	400	25	-1	+1	36,47
4	600	25	+1	+1	46,00
5	500	20	0	0	42,95
6	500	20	0	0	42,50
7	500	20	0	0	41,07

Tabela A.2 – Coeficiente de regressão obtido para planejamento experimental 2, para o cádmio.

Fator	Efeitos	Erro Padrão	t(3)	p - valor	Lim. Conf. -95%	Lim. Conf. +95%
Média	42,59	0,37	115,96	1,41383E-06	41,42	43,76
1. Co	10,33	0,97	10,63	0,001778591	7,24	13,42
2. Vazão	-3,33	0,97	-3,43	0,041627565	-6,42	-0,24
3. Interação 1x2	-0,80	0,97	-0,82	0,470675579	-3,89	2,29

R² = 0,98

QM-Resíduo = 0,94

Tabela A.3– Coeficiente de regressão obtido para planejamento experimental 2, ignorando o efeito da variável 3 interação, para o cádmio.

	Coeficientes de Regressão	Erro Padrão	t(4)	p - valor	Lim. Conf. -95%	Lim. Conf. +95%
Média	42,59	0,35	120,93	2,8E-08	41,61	43,57
1. Co	5,17	0,47	11,09	0,000376	3,87	6,46
2. Vazão	-1,67	0,47	-3,57	0,023292	-2,96	-0,37

$R^2 = 0,97$

QM-Resíduo = 0,87

Tabela A.4– Análise da variância (ANOVA) dos ensaios para o planejamento experimental 2, para o cádmio.

Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Fcalc
Regressão	117,80	2	58,90	67,85
Resíduos	3,47	4	0,87	
Total	121,27	6	20,21	

% variação explicada (R^2) = 97,14

$F_{2, 4; 0,05} = 6,95$

ANEXO B

Tabela B.1 – Matriz de Delineamento e resposta de capacidade total de remoção para o planejamento experimental 2, para o chumbo.

Ensaio	Co (ppm)	Vazão (mL/min)	Co - Codificado	Vazão - Codificado	q* (mg Pb/g zeo)
1	400	15	-1	-1	92,53
2	600	15	+1	-1	116,00
3	400	25	-1	+1	93,65
4	600	25	+1	+1	119,00
5	500	20	0	0	105,15
6	500	20	0	0	106,42
7	500	20	0	0	105,00

Tabela B.2 – Coeficiente de regressão obtido para planejamento experimental 2, para o chumbo.

Fator	Efeito	Erro Padrão	t(3)	p - valor	Lim. Conf. -95%	Lim. Conf. +95%
Média	105,39	0,25	422,52	2,92371E-08	104,60	106,19
1. Co	2,06	0,66	3,12	0,052414466	-0,04	4,16
2. Vazão	24,41	0,66	36,99	4,3469E-05	22,31	26,51
3. Interação 1x2	0,94	0,66	1,42	0,249554086	-1,16	3,04

R² = 0,998 QM-Resíduo = 0,44

Tabela B.3– Coeficiente de regressão obtido para planejamento experimental 2, ignorando os efeitos das variáveis 2 e 3 vazão e interação, para o chumbo

	Coeficientes de Regressão	Erro Padrão	t(5)	p - valor	Lim. Conf. -95%	Lim. Conf. +95%
Média	105,39	0,43	245,82	2,11435E-11	104,29	106,49
1. Co	12,21	0,57	21,52	4,01994E-06	10,75	13,66
$R^2 = 0,99$		QM-Resíduo = 1,29				

Tabela B.4– Análise da variância (ANOVA) dos ensaios para o planejamento experimental 2, para o chumbo.

Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Fcalc
Regressão	595,85	1	595,85	463,06
Resíduos	6,43	5	1,29	
Total	602,28	6	100,38	
% variação explicada (R^2) = 98,93		$F_{1; 5; 0,05} = 6,61$		

ANEXO C

Tabela C.1 – Matriz de Delineamento e resposta de capacidade total de remoção para o planejamento experimental 2, para o cobre.

Ensaio	Co (ppm)	Vazão (mL/min)	Co - Codificado	Vazão - Codificado	q* (mg Cu/g zeo)
1	400	15	-1	-1	31,00
2	600	15	+1	-1	40,15
3	400	25	-1	+1	29,94
4	600	25	+1	+1	37,30
5	500	20	0	0	34,96
6	500	20	0	0	34,71
7	500	20	0	0	33,98

Tabela C.2 – Coeficiente de regressão obtido para planejamento experimental 2, para o cobre.

	Coefficientes de Regressão	Erro Padrão	t(3)	p - valor	Lim. Conf. -95%	Lim. Conf. +95%
Média	34,58	0,16	219,21	2,0933E-07	34,08	35,08
1. Co	8,26	0,42	19,78	0,000282323	6,93	9,58
2. Vazão	-1,96	0,42	-4,68	0,018383075	-3,28	-0,63
3. Interação 1x2	-0,90	0,42	-2,14	0,121320419	-2,22	0,43

R² = 0,99 QM-Resíduo = 0,17

Tabela C.3– Coeficiente de regressão obtido para planejamento experimental 2, ignorando o efeito da variável 3 interação, para o cobre.

	Coeficientes de Regressão	Erro Padrão	t(4)	p - valor	Lim. Conf. -95%	Lim. Conf. +95%
Média	34,58	0,22	159,04	9,37578E-09	33,97	35,18
1. Co	4,13	0,29	14,35	0,000136986	3,33	4,93
2. Vazão	-0,98	0,29	-3,40	0,027309402	-1,78	-0,18

$R^2 = 0,98$ QM-Resíduo = 0,33

Tabela C.4– Análise da variância (ANOVA) dos ensaios para o planejamento experimental 2, para o cobre.

Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Fcalc
Regressão	71,97	2	35,98	108,75
Resíduos	1,32	4	0,33	
Total	73,29	6	12,22	

% variação explicada (R^2) = 98,19 $F_{2; 4; 0,05} = 6,95$

ANEXO D

Tabela D.1 – Matriz de Delineamento e resposta de capacidade total de remoção para o Planejamento Centróide Simplex.

Ensaio	X_{Cd}	X_{Pb}	X_{Cu}	q^*
1	1	0	0	50,13
2	0	1	0	137,00
3	0	0	1	40,15
4	1/3	2/3	0	83,00
5	1/3	0	2/3	28,20
6	0	1/3	2/3	59,33
7	2/3	1/3	0	66,56
8	2/3	0	1/3	22,00
9	0	2/3	1/3	98,60
10	1/3	1/3	1/3	97,17
11	1/3	1/3	1/3	96,15

Tabela D.2 – Coeficientes codificados para o modelo cúbico especial

Fator	Coeficiente	Erro Padrão	t(4)	p - valor	Lim. Conf. -95%	Lim. Conf. +95%
(A)X_{Cd}	50,56	5,78	8,75	0,000939629	34,52	66,60
(B)X_{Pb}	136,21	5,78	23,58	1,91848E-05	120,17	152,25
(C)X_{Cu}	40,51	5,78	7,01	0,00217723	24,47	56,55
AB	-83,72	27,00	-3,10	0,036212577	-158,69	-8,74
AC	-91,96	27,00	-3,41	0,027141707	-166,93	-16,98
BC	-42,28	27,00	-1,57	0,192464742	-117,26	32,69
ABC	1218,18	160,53	7,59	0,001617684	772,46	1663,89

R² = 0,988

QM-Resíduo = 36,89

Tabela D.3 – Coeficientes codificados para o modelo cúbico especial, ignorando o efeito do fator BC

Fator	Coeficiente	Erro Padrão	t(5)	p - valor	Lim. Conf. -95%	Lim. Conf. +95%
(A)X_{Cd}	50,10	6,55	7,64	0,000609731	33,25	66,95
(B)X_{Pb}	131,63	5,66	23,27	2,73E-06	117,08	146,17
(C)X_{Cu}	35,93	5,66	6,35	0,001429522	21,39	50,47
AB	-72,37	29,55	-2,45	0,057989114	-148,33	3,58
AC	-80,62	29,55	-2,73	0,041371909	-156,57	-4,66
ABC	1109,89	164,56	6,74	0,001087337	686,87	1532,92

R² = 0,981

QM-Resíduo = 47,60