



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE PERNAMBUCO  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Remoção de Níquel e Zinco Utilizando Zeólita Natural  
Estilbita Através do Processo de Troca Iônica**

Flavianny Afonso Lins

Recife – PE  
Abril, 2003

**REMOÇÃO DE NÍQUEL E ZINCO UTILIZANDO ZEÓLITA  
NATURAL ESTILBITA ATRAVÉS DO PROCESSO DE TROCA  
IÔNICA**

**Flaviany Afonso Lins**

Dissertação de Mestrado apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Reatores Químicos e Catálise

Orientadores: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Celmy M<sup>a</sup>. Bezerra de M. Barbosa  
Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu

Recife, Abril de 2003.

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 04 de Abril de 2003 pela Banca Examinadora constituída pelos professores:

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa  
Orientadora

---

Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu  
Orientador

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Meiry Gláucia Freire Rodrigues  
Examinador externo

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Nelson Medeiros de Lima Filho  
Examinador interno

---

**Este Trabalho é dedicado ao meu filho Danilo  
Desenzi Júnior pelo amor incondicional e pela  
força nos momentos mais difíceis da minha vida.**

---

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida, saúde e perseverança.

Aos meus orientadores Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa e Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu, por toda compreensão, motivação e principalmente, pelos ensinamentos que contribuíram não só para realização deste trabalho como também para minha vida profissional.

Aos Professores Dr. Nelson Medeiros e Dr. Augusto Knoechelmann, por passarem todos os seus conhecimentos que foram de grande importância para este trabalho.

A CAPES pela bolsa concedida.

Ao CETEM pelo fornecimento das amostras beneficiadas de zeólita natural Estilbita, em especial a pesquisadora Cristina Hamelmann.

Ao Prof. Dr. José Adolpho Baltar que disponibilizou as instalações do Laboratório de Engenharia de Minas e ao técnico Marcelo Gomes pela classificação das amostras da zeólita.

À Prof.<sup>a</sup>. Valdinete Lins por disponibilizar as instalações do Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade.

À Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Fernanda Pimentel pela valiosa contribuição no planejamento experimental.

Ao Prof. Dr. Florival Rodrigues por ceder as instalações do Laboratório de Combustíveis para análises no Espectrofotômetro de Absorção Atômica.

A Coordenação de Pós-Graduação em Engenharia Química pelo apoio dado.

Aos componentes da banca de leitura, professores Nelson Medeiros e Luiz Stragevitch pela valiosa correção deste trabalho.

Ao meu amigo José Edson pela realização das análises no Absorção Atômica, sempre com muita paciência, carinho e dedicação.

Ao meu grande colega José Tibério por todo conhecimento que me passou durante todo o trabalho.

A Luciano Costa Almeida por toda dedicação e apoio em momentos muito importantes desta pesquisa.

À Dona Dora por toda ajuda e por todos os sermões dados durante este trabalho.

À estagiária Célia Freire pela ajuda na realização dos experimentos.

Aos colegas de Mestrado, Marcelo, Geórgia, Genaro, Janete, Luiz Carlos, Robison, Adair, Ana Cláudia, Nélia, em especial Ericka, Carla e Ires, pelo carinho e incentivo durante todo o curso.

A toda minha família, em especial Marlene (mãe), Tereza (vó) e Robervânia (irmã), por toda dedicação e amor no decorrer da minha vida.

A Karla por estar sempre presente em minha vida e do meu filho.

Ao meu filhinho por todas as alegrias que me deu.

A todos que contribuíram, direta ou indiretamente, para realização desse trabalho.

## RESUMO

Atualmente, um dos problemas mais graves relacionados à poluição ambiental é a contaminação da água através de efluentes industriais com concentrações de metais pesados acima do estabelecido pela Legislação vigente. Quando essa concentração excede o valor permitido, podem ocorrer vários danos à saúde dos seres vivos. Por este motivo é muito importante a utilização de processos para reduzir ou eliminar metais como mercúrio, chumbo, zinco, níquel, cromo, e outros, presentes em efluentes industriais. Dentre os vários processos existentes, o da troca iônica apresenta grande eficiência na remoção de metais presentes em baixas concentrações.

O presente trabalho avaliou a remoção de metais pesados em soluções de zinco e níquel preparadas em laboratório, através do processo de troca iônica, utilizando-se um sistema de banho finito e tendo como material de troca, a zeólita natural Estilbita, na qual foram realizados estudos para sua caracterização. Essas soluções foram preparadas de forma a melhor representar as reais condições dos efluentes industriais contaminados com os metais em questão.

De forma a se obter uma maior eficiência na remoção dos metais, foi realizado um planejamento experimental para determinar as melhores condições de trabalho, no qual verificou-se que a  $\text{pH} = 4,5$ , zeólita Estilbita pré-tratada com  $\text{NaCl}$  2M e com granulometria entre 100-150 mesh, foi possível remover 51% de zinco e 36% de níquel.

A partir desses dados foram desenvolvidos estudos cinéticos e de equilíbrio em duas etapas: monocomponentes e bicomponentes para avaliação cinética da competitividade na remoção de cada um. As isotermas de equilíbrio de troca iônica forneceram constantes de equilíbrio de  $9,78 \text{ mEq}\cdot\text{L}^{-1}$  para o zinco e de  $12,93 \text{ mEq}\cdot\text{L}^{-1}$  para o níquel. Foram obtidas capacidade máximas de remoção de zinco de  $0,40 \text{ mEq}$  de  $\text{Zn}^{2+}/\text{g}$  de zeólita e de  $0,34 \text{ mEq}$  de  $\text{Ni}^{2+}/\text{g}$  de zeólita a  $\text{pH} = 4,5$ .

Através do sistema de banho finito foram obtidos dados experimentais cinéticos, os quais confrontados com um modelo de troca iônica, forneceram os valores das constantes cinéticas que foram  $k_1 = 3,26 (\text{L}\cdot\text{mEq}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$  e  $k_{-1} = 0,25 (\text{L}^2\cdot\text{mEq}^{-2}\cdot\text{h}^{-1})$  para o níquel e  $k_1 = 4,15 (\text{L}\cdot\text{mEq}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$  e  $k_{-1} = 0,42 (\text{L}^2\cdot\text{mEq}^{-2}\cdot\text{h}^{-1})$  para o zinco.

O processo aplicado apresentou uma eficiência maior na remoção do zinco comparado a remoção de níquel, mostrando-se que a zeólita Estilbita é mais seletiva para o zinco.

A zeólita natural Estilbita demonstrou um potencial para remover zinco e níquel em efluentes sintéticos, comprovando que ela pode ser utilizada no tratamento de efluentes industriais, visando à redução das concentrações de metais pesados.

Palavras-chave: troca iônica, zeólita Estilbita, metais pesados, níquel e zinco.

## ABSTRACT

One of the most serious problems of the modern age in environmental pollution; water contamination by industrial wastes is of great international concern. Frequently contaminants are heavy metals with a concentration in excess of that established by Legislation.

The health problems are associated with heavy metal pollutants such as mercury, lead, zinc, nickel and chromium are serious and well known. Therefore the research and development of processes that reduces or eliminates metals found in industrial effluents are an important topic for all environmentalists.

This study evaluates the removal of zinc and nickel from laboratory prepared solutions using ion exchange techniques. A finite bath system using a previously characterized natural exchange material, stilbite zeolite, was employed.

The solutions were prepared to simulate the actual zinc and nickel conditions of the effluents usually met in industrial situations.

To maximise metals extraction a factorial experimental design was performed to determine the optimum operational conditions. It was established that at pH = 4.5, pretreated zeolite with 2M NaCl solution and a granulometry in the range of 100 to 150 mesh Tyler, 51% of zinc and 36% of nickel were removed from the solution.

Based upon these data, kinetic and equilibrium experiments, in two steps were undertaken; firstly for each single component and than combined. In order to evaluate the preferential extraction of the metals equilibrium ion exchange isotherms for this system were analyzed.

The obtained equilibrium constants were  $9.78 \text{ mEq}\cdot\text{L}^{-1}$  and  $12.93 \text{ mEq}\cdot\text{L}^{-1}$  for zinc and nickel respectively.

The maximum removal values for zinc were  $0.40 \text{ mEq}$  of  $\text{Zn}^{2+}$ /g of zeolite and for nickel  $0.34 \text{ mEq}$  of  $\text{Ni}^{2+}$ /g of zeolite at pH = 4.5.

The experimental kinetic data were evaluated using an ion exchange model; the kinetic constants were  $k_1 = 3.26 \text{ (L}\cdot\text{mEq}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$  and  $k_{-1} = 0.25 \text{ (L}^2\cdot\text{mEq}^{-2}\cdot\text{h}^{-1})$  for nickel and  $k_1 = 4.15 \text{ (L}\cdot\text{mEq}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$  and  $k_{-1} = 0.42 \text{ (L}^2\cdot\text{mEq}^{-2}\cdot\text{h}^{-1})$  for zinc.

This system presented a higher efficiency for zinc removal than for nickel; indicating that stilbite zeolite is more selective for zinc.

The natural stilbite zeolite indicated a potential to remove zinc and nickel from synthetic solutions, proving that it may be used to reduce zinc and nickel concentrations of industrial effluents.

Keywords: ion exchange, stilbite zeolite, heavy metals, zinc and nickel.



**“Sucesso é conseguir o que você quer.  
Felicidade é querer o que você  
conseguiu.”**

**Dr. Lair Ribeiro**

**SUMÁRIO**

	<b>Página</b>
ÍNDICE DE TABELAS.....	v
ÍNDICE DE FIGURAS.....	vi
NOMENCLATURA.....	viii
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 – REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 – Meio Ambiente.....	6
2.2 – Metais Pesados.....	7
2.2.1 – Níquel .....	8
2.2.2 – Zinco.....	9
2.3 – Zeólitas.....	10
2.3.1 Zeólitas Naturais.....	12
2.3.2 Composição e Estrutura das Zeólitas.....	15
2.3.3 Aplicações Industriais.....	18
2.3.4 Capacidade de Troca Iônica.....	22
2.4 - Processos de Tratamento de Efluentes.....	23
2.4.1 Processo de Troca Iônica.....	26
2.4.2 Cinética e Equilíbrio de Troca Iônica.....	28
2.5 – Planejamento Experimental.....	32

CAPITULO 3 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	34
3.1 – Amostras da Zeólita Natural Estilbita.....	35
3.2 – Materiais.....	36
3.3 – Equipamentos.....	37
3.4 – Procedimento Experimental.....	38
3.4.1 Separação das Amostras da Zeólita por Granulometria.....	38
3.4.2 Caracterização das Amostras da Zeólita.....	40
<i>a) Análises Químicas.....</i>	40
<i>b) Difração de Raios-X.....</i>	40
<i>c) Porosidade e Tamanho de Poros.....</i>	41
<i>d) Massa Específica.....</i>	42
3.4.3 Pré-Tratamento da Zeólita Estilbita.....	43
3.4.4 Preparação das Soluções de Nitrato de Zinco e de Nitrato de Níquel.....	43
3.4.5 Planejamento Experimental.....	45
<i>a) Planejamento Experimental para o Zinco.....</i>	45
<i>b) Planejamento Experimental para o Níquel.....</i>	47
3.4.6 Isotermas de Equilíbrio.....	49
3.4.7. Testes Cinéticos.....	50

CAPITULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	52
4.1 – Separação das Amostras da Zeólita por Granulometria.....	53
4.2 – Caracterização das Amostras da Zeólita.....	54
4.2.1 Análises Químicas.....	54
4.2.2 Difração de Raios-X.....	56
4.2.3 Caracterização Textural.....	58
4.3 – Pré-Tratamento da Zeólita Estilbita.....	58
4.4 – Planejamento Experimental.....	58
4.4.1 Planejamento Experimental para o Zinco.....	58
4.4.2 Planejamento Experimental para o Níquel.....	62
4.5 – Isotermas de Equilíbrio de Troca Iônica para Sistemas Monocomponentes (M/NaZ).....	65
4.5.1 Isoterma de Equilíbrio de Troca iônica do Níquel/NaZ.....	65
4.5.2 Isoterma de Equilíbrio de Troca Iônica do Zinco/NaZ.....	68
4.5.3 Comparativo entre as Isotermas de Equilíbrio de Troca Iônica do Níquel e do Zinco.....	72
4.6 – Cinética de Remoção para Monocomponentes.....	74
4.7 – Modelagem Cinética da Remoção por Troca Iônica para Monocomponentes Metálicos.....	77
4.7.1 Modelagem da Cinética de Remoção do Níquel por Troca Iônica.....	77

4.7.2 Modelagem da Cinética de Remoção do Zinco por Troca	
Iônica.....	78
4.7.3 Comparativo entre as Cinéticas de Remoção do Níquel e do	
Zinco.....	80
4.8 – Isotermas de Equilíbrio para Sistema Bicomponente.....	81
CAPITULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	85
5.1 – Conclusões.....	86
5.2 – Sugestões.....	88
CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	89
APÊNDICES.....	96
ANEXOS.....	100

## ÍNDICE DE TABELAS

	<i>Página</i>
TABELA 01 – Classificação das Zeólitas Naturais (ADAMS, 1974).....	13
TABELA 02 – Propriedades e Características Gerais das Zeólitas (BRECK, 1974).....	18
TABELA 03 – Propriedades das Zeólitas (Breck, 1974).....	23
TABELA 04 – Variáveis e Níveis Estudados para o Zinco.....	46
TABELA 05 – Matriz do Planejamento $2^3$ para o Zinco.....	47
TABELA 06 – Variáveis e Níveis Estudados para o Níquel.....	48
TABELA 07 – Matriz do Planejamento $2^2$ para o Níquel.....	48
TABELA 08 – Resultados da Classificação Granulométrica da Zeólita Estilbita....	54
TABELA 09 – Composição Química das Amostras de Estilbita Escolhidas.....	55
TABELA 10 – Características Texturais da Zeólita Estilbita.....	58
TABELA 11 – Resultados Obtidos pelo Planejamento Fatorial $2^3$ para o Zinco.....	59
TABELA 12 – Estimativa dos Efeitos Principais e de Interação para o Zinco.....	60
TABELA 13 – Resultados Obtidos no Planejamento Fatorial $2^2$ para o Níquel.....	62
TABELA 14 – Estimativa dos Efeitos Principais e de Interação para o Níquel.....	63
TABELA 15 – Valores Experimentais para Isotherma de Equilíbrio de Troca Iônica do Níquel/NaZ.....	66
TABELA 16 – Parâmetros das Isothermas de Equilíbrio de Troca Iônica, Utilizando Zeólita Natural Estilbita e Solução de Níquel a pH=4,5	66
TABELA 17 – Valores Experimentais para as Isothermas de Equilíbrio de Troca Iônica do Zinco.....	69
TABELA 18 – Parâmetros das Isothermas de Equilíbrio de Troca Iônica, Utilizando Zeólita Natural Estilbita e Solução de Zinco.....	69
TABELA 19 – Dados Experimentais Obtidos na Cinética de Remoção do Níquel por Troca Iônica.....	74
TABELA 20 – Dados Experimentais Obtidos na Cinética de Remoção do Zinco por Troca Iônica.....	76
TABELA 21 – Valores das Constantes Cinéticas Obtidas a partir da Cinética de Remoção do Níquel pela Zeólita Estilbita.....	78
TABELA 22 – Valores das Constantes Cinéticas Obtidas a partir da Cinética de Remoção do Zinco pela Zeólita Estilbita.....	79

## ÍNDICE DE FIGURAS

	<i>Página</i>
FIGURA 01 – Estrutura da Zeólita Estilbita (MÉIER, 1996).....	15
FIGURA 02 – Representação dos Tetraedros de $\text{AlO}_4^-$ ou de $\text{SiO}_4^-$ (BRECK, 1974).....	16
FIGURA 03 – Fórmula Estrutural de uma Zeólita Contendo Cátions de Compensação $\text{M}^+$ (SZOSTAK, 1989).....	16
FIGURA 04 – Processo Esquemático de Troca Iônica.....	26
FIGURA 05 – Amostra de Zeólita Estilbita (SIQUEIRA, 2001).....	36
FIGURA 06 – Classificação Granulométrica da Zeólita: (a) Zeólita Cedida pelo CETEM; (b) Granulometria 35-48 mesh; (c) Granulometria 100-150mesh e (d) Granulometria < 200 mesh.....	39
FIGURA 07 – Espectrofotômetro de Absorção Atômica.....	45
FIGURA 08 – Sistema Utilizado para Realização dos Testes de Equilíbrio.....	50
FIGURA 09 – Sistema Utilizado para Realização dos Testes Cinéticos.....	51
FIGURA 10 – Difratoograma para Amostra de Zeólita Estilbita Natural.....	56
FIGURA 11 – Difratoograma para Amostra de Zeólita Estilbita após o Tratamento.....	57
FIGURA 12 – Apresentação dos Resultados do Planejamento Experimental em Modelo de Cubo, para o Zinco.....	61
FIGURA 13 – Apresentação dos Resultados do Planejamento Experimental em Modelo Quadrado, para o Níquel.....	64
FIGURA 14 – Isoterma de Equilíbrio de Troca Iônica (Sistema: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{Estilbita}$ ).....	67
FIGURA 15 – Isoterma de Equilíbrio de Troca Iônica Experimental Confrontada com a Isoterma Obtida pelo Modelo (Sistema: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{Estilbita}$ ).....	68
FIGURA 16 – Isoterma de Equilíbrio de Troca Iônica (Sistema: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/\text{Estilbita}$ ).....	70
FIGURA 17 – Isoterma de Equilíbrio de Troca Iônica Experimental Confrontada com a Isoterma Obtida pelo Modelo (Sistema: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/\text{Estilbita}$ ).....	71

FIGURA 18 – Comparativo entre as Isotermas de Equilíbrio de Troca Iônica do Níquel e do Zinco.....	72
FIGURA 19 – Cinética de Remoção do Níquel por Troca Iônica.....	75
FIGURA 20 – Cinética de Remoção do Zinco por Troca Iônica.....	76
FIGURA 21 – Evolução da Cinética de Remoção do Níquel por Troca Iônica.....	78
FIGURA 22 – Evolução da Cinética de Remoção do Zinco por Troca Iônica.....	79
FIGURA 23 – Comparativo entre a Cinética de Remoção do Níquel e do Zinco.....	80
FIGURA 24 – Comparativo entre as Isotermas de Equilíbrio de Troca Iônica para o Zinco em Sistema Monocomponente e Bicomponente ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/\text{Estilbita}$ e $\text{ZnNi}(\text{NO}_3)_2/\text{Estilbita}$ ).....	81
FIGURA 25 – Comparativo entre as Isotermas de Equilíbrio de Troca Iônica para o Níquel em Sistema Monocomponente e Bicomponente ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{Estilbita}$ e $\text{ZnNi}(\text{NO}_3)_2/\text{Estilbita}$ ).....	82
FIGURA 26 – Comparativo entre as Isotermas de Equilíbrio de Troca Iônica de Níquel e Zinco em Sistema Monocomponente ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{Estilbita}$ e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/\text{Estilbita}$ ).....	83
FIGURA 27 – Comparativo entre as Isotermas de Equilíbrio de Troca Iônica de Níquel e Zinco em Sistema Bicomponente ( $\text{ZnNi}(\text{NO}_3)_2/\text{Estilbita}$ ).....	83



## NOMENCLATURA

$CTC_T$	- Capacidade teórica máxima de troca iônica	(equivalente 1 grama da zeólita)
$N_{Al}$	- Número de átomos de alumínio por cela unitária da zeólita	
$N_{Av}$	- Número de Avogadro	$(6,02 \times 10^{23} \text{ íon}\cdot\text{mol}^{-1})$
$V_c$	- Volume da cela unitária	$(\text{cm}^3)$
$\overline{d}_p$	- Diâmetro médio da partícula	$(\text{mm})$
$d_{sup}$	- Diâmetro da peneira superior	$(\text{mm})$
$d_{inf}$	- Diâmetro da peneira inferior	$(\text{mm})$
$q_{eq}$	- Concentração do metal na fase sólida (zeólita)	$(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1} \text{ ou } \text{mEq}\cdot\text{g}^{-1})$
$C_{eq}$	- Concentração do metal na fase líquida em equilíbrio com a fase sólida	$(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ ou } \text{mEq}\cdot\text{L}^{-1})$
$K_{eq}$	- Constante de Equilíbrio	$(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ ou } \text{mEq}\cdot\text{L}^{-1})$
$Q_{max}$	- Capacidade máxima de troca iônica que representa a concentração total de sítios disponíveis para troca	$(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1} \text{ ou } \text{mEq}\cdot\text{g}^{-1})$
$C_0$	- Concentração do metal na solução inicial	$(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ ou } \text{mEq}\cdot\text{L}^{-1})$
$dC$	- Variação de concentração do metal na fase líquida	$(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ ou } \text{mEq}\cdot\text{L}^{-1})$
$dt$	- Variação do tempo	$(\text{hora})$
$m, n$	- Ordens das reações direta e inversa	$(\text{adimensionais})$
$C$	- Concentração residual do metal na fase líquida	$(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ ou } \text{mEq}\cdot\text{L}^{-1})$
$q$	- Concentração do metal na fase sólida (zeólita)	$(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1} \text{ ou } \text{mEq}\cdot\text{g}^{-1})$
$k_I$	- Constante cinética de troca iônica	$(\text{L}\cdot\text{mEq}^{-1}\cdot\text{h}^{-1} \text{ ou } \text{L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$
$k_{-I}$	- Constante cinética de troca iônica	$(\text{L}^2\cdot\text{mEq}^{-2}\cdot\text{h}^{-1} \text{ ou } \text{L}^2\cdot\text{mg}^{-2}\cdot\text{h}^{-1})$

$M_Z$	- Massa de zeólita	(g)
$V_L$	- Volume de solução	(L)
$r_M$	- Velocidade de troca iônica	(mEq·min <sup>-1</sup> ·g <sup>-1</sup> )

### Letras Gregas

$\gamma$	- Coeficiente de atividade do componente	(adimensional)
$\rho_p$	- Massa específica da zeólita	(kg·m <sup>-3</sup> )
$a$	- Atividade do componente	(6,02 x 10 <sup>23</sup> íon·mol <sup>-1</sup> )

# INTRODUÇÃO

## 1. INTRODUÇÃO

Os processos industriais se encontram em tal nível de desenvolvimento que além de oferecerem riscos concretos de impactos ambientais, ainda apresentam uma elevada perspectiva de crescimento. Diretamente ligado a este crescimento, a densidade populacional em grandes centros urbanos também ocupa uma posição marcante no cenário dos problemas ambientais, tendo em vista as questões de saneamento básico e lixo urbano.

O controle da emissão de resíduos através de normas, definidas em Leis e Decretos, resulta da preocupação mundial com efeitos nocivos do uso indiscriminado de produtos químicos tóxicos e de seu descarte para o meio ambiente. Efluentes das indústrias do setor mineral e metal-mecânico, em particular os efluentes de plantas de tratamento de superfície, contém alta concentração de metais dissolvidos. De acordo com a Organização Mundial de Saúde os metais que mais preocupam são: alumínio, cromo, manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco, cádmio, mercúrio e chumbo (OMS, 1984).

O grupo de metais que apresentam densidade relativa maior que  $6 \text{ g.cm}^{-3}$  são denominados metais pesados, que estão incluídos elementos como cádmio, cromo, cobre, mercúrio, níquel, chumbo e zinco os quais são comumente associados com problemas de poluição e toxicidade. Esses metais são responsáveis por inúmeras enfermidades, dentre as quais podem ser citados, alergias e problemas respiratórios, além disso, são comprovadamente, cancerígenos, mutagênicos e teratogênicos (OELME, 1979).

Em particular, o níquel e zinco são encontrados em efluentes industriais com concentrações acima da permitida pela Legislação vigente, sendo 2,0 ppm a concentração máxima permitida para o níquel e 1,0 ppm para o zinco (CONAMA 20/86).

Com esta visão a respeito do potencial maléfico que os metais pesados podem causar ao ser humano e ao meio ambiente é possível estabelecer um cenário bastante negativo da sua utilização na indústria. No entanto, a impossibilidade de eliminá-los dos setores produtivos obriga o desenvolvimento de processos de remoção.

O interesse pelo estudo de métodos de remoção de metais pesados por pesquisadores é tão significativo quanto à variedade de tecnologias empregadas em pesquisas científicas podendo, ainda, haver variações dentro de um mesmo método.

Diversos processos são utilizados para remover metais pesados em efluentes industriais, como: precipitação por via química, adsorção, ultrafiltração, osmose reversa e troca iônica, dentre outros.

A precipitação química é muito utilizada, mas apesar da sua simplicidade operacional e baixo custo, apresenta duas grandes desvantagens, que é a baixa eficiência na remoção dos metais e uma imensa geração de lodo, que pode apresentar elevada periculosidade e um elevado custo de descarte (ROCCA et al., 1993).

Os processos de ultrafiltração e osmose reversa, apesar de apresentarem um elevado grau de remoção dos metais, têm a desvantagem do alto custo do processo.

Das tecnologias desenvolvidas as que têm grandes possibilidades de aplicação na indústria são as que têm adsorção como princípio fundamental, pois apresenta uma

---

grande vantagem que é a eficiência na remoção de metais pesados. Já o processo de troca iônica é relativamente simples e apresenta grande capacidade de remoção de metais pesados de efluentes líquidos e ainda pode-se recuperar o sólido trocador, o que leva a uma maior diminuição de custos.

As zeólitas minerais são bastante utilizadas nos processos de troca iônica devido à imensa capacidade de alguns tipos de zeólitas de permutar, com expressiva seletividade, um grande número de íons e ainda apresentar um baixo custo (COLELLA, 1996).

Este trabalho teve como objetivo principal avaliar a remoção de metais pesados em soluções de zinco e níquel preparadas em laboratório, através do processo de troca iônica, utilizando-se um sistema de banho finito e tendo como material de troca, a zeólita natural Estilbita, na qual foram realizados estudos para sua caracterização.

De forma a se obter uma maior eficiência na remoção dos metais, foi realizado um planejamento experimental para determinar as melhores condições de trabalho. A partir desses dados foram desenvolvidos estudos cinéticos e de equilíbrio em duas etapas: monocomponentes e bicomponentes para avaliação cinética da competitividade na remoção de cada um. Posteriormente desenvolveu-se um modelo matemático do processo de troca iônica para ajuste dos dados experimentais.

**REVISÃO  
DA  
LITERATURA**

## **2. REVISÃO DA LITERATURA**

### **2.1. Meio Ambiente**

Um dos temas mais atuais e complexos é, sem dúvida, a preservação do meio ambiente. E isso ocorre a nível mundial, principalmente nos países intensamente industrializados e povoados.

Apesar da poluição ser um problema enfrentado há muitos anos, somente hoje, devido à gravidade dos problemas ambientais e às perspectivas assustadoras, este assunto desperta realmente a atenção de líderes e da sociedade organizada.

A poluição interfere na integridade dos recursos naturais que conservam a vida na biosfera, afetando significativamente o meio ambiente. O descarte de produtos poluentes sem um tratamento adequado acaba violando o equilíbrio dos ecossistemas, destruindo sua capacidade de auto-regulação e renovação. Estes rejeitos são referidos como resíduos. Resultam de atividades humanas, seja um processo industrial ou o descarte de um produto industrializado (ROBINSON, 1986).

Os resíduos gerados pelas indústrias, centros urbanos e atividades agrícolas possuem um elevado potencial de poluição, contaminando o ar, solos e águas. As cidades geram lixo, entulhos e produtos tóxicos que são carregados para os rios com a ajuda das chuvas, esses resíduos contêm poluentes orgânicos que são mais facilmente controlados em relação aos inorgânicos, quando em pequena quantidade.

As indústrias são responsáveis pela produção de grande quantidade de resíduos em seus processos, sendo uma parte retirada pelas instalações de tratamento da própria indústria e outra parte despejada no meio ambiente, apresentando compostos



inorgânicos contendo metais pesados que possuem um elevado potencial de toxicidade à saúde dos seres vivos. Daí a necessidade de se buscar novas alternativas ou otimizar processos para o tratamento de efluentes contaminados, visando uma melhor qualidade de vida para a humanidade.

Diante disto, essa pesquisa buscou a obtenção de melhores condições de tratamento dos efluentes sintéticos, fazendo com que as concentrações dos metais pesados se adequem às leis ambientais.

## **2.2. Metais Pesados**

Um dos principais problemas com metais pesados é o seu efeito cumulativo, mesmo em baixas concentrações, tornando-se potencialmente letais para a população de um corpo receptor.

A toxicidade apresentada pelos metais pesados afeta de maneira direta o ser humano. A toxicidade do metal ou do composto metálico tem sido definida como a capacidade intrínseca de causar prejuízos, incluindo seu potencial cancerígeno, mutagênico e efeitos teratogênicos. Essa toxicidade pode ser manifestada de forma aguda ou crônica; aguda refere-se aos efeitos adversos produzidos por tóxicos administrados por uma dose ou doses múltiplas num período menor ou igual a 24 horas. Verifica-se que a toxicidade crônica é difícil de se avaliar através das condições de laboratório e do tempo requerido (PAVAN, 1988).

Os metais pesados exercem sua toxicidade reagindo com átomos doadores de enxofre e proteínas, resultando comumente em enzimas desativadas. Substituindo elementos essenciais como cálcio e magnésio, os metais pesados podem desestabilizar a estrutura das biomoléculas. No caso dos ácidos nucléicos, a combinação certa de

reações pode induzir a uma replicação defeituosa, resultando em efeitos mutagênicos que produzem desordem genética hereditária e câncer. A natureza química de muitos metais e espécies metálicas adicionais permitem movimentos de transferência levando a embriotoxicidade e a teratogenicidade (PAVAN, 1988).

Como o níquel e zinco são metais pesados que se apresentam freqüentemente em efluentes industriais, viu-se a necessidade de estudar e otimizar processos para a remoção dos mesmos.

### **2.2.1. Níquel**

A maior parte da produção mundial de níquel é destinada ao fabrico de ligas: aços inoxidáveis para a indústria de construção metalomecânica, aços especiais para a indústria aeronáutica, cupro-níquel para a cunhagem de moedas, crômio-níquel para cutelaria, ferro-níquel para ímãs, cobre-níquel-zinco (prata alemã) para objetos decorativos e de uso doméstico, etc. Outra fração importante da produção é utilizada no revestimento de peças metálicas (níquelagem) quer com fins decorativos quer como proteção contra a corrosão. Entre as demais aplicações são de referir ainda a fabricação de catalisadores, em especial o chamado Níquel Raney que é uma forma finamente dividida de níquel, facilmente oxidado pelo ar e pirofórico, usado em muitos processos de redução. Além disso, o níquel não reage com soluções alcalinas e por isso é empregado nos equipamentos destinados à fabricação de NaOH. O níquel reage com os halogênios mediante aquecimento e reage lentamente apenas com flúor, por isso é empregado nos equipamentos para o manuseio de F<sub>2</sub> e de fluoretos corrosivos. É usado em acumuladores de Ni/Fe, que têm a vantagem de poderem ser carregados rapidamente sem provocar danos às placas de bateria (LEE, 1999).

A exposição direta ao metal ocasiona, mais comumente, a dermatite. Dos compostos de níquel, a carbonila de níquel é o mais tóxico, cancerígeno e possui um nível máximo de tolerância da ordem de 1 ppb. Além disso, é absorvido facilmente pela pele. Doses da ordem de 0,1 ppm do metal causam problemas no fígado e coração e doses altas causam mal-estar, náuseas e desorientação (OELME, 1979).

### **2.2.2. Zinco**

É um metal de larga utilização nas indústrias de galvanização e aço, devido às suas propriedades químicas e metalúrgicas. É usado em grandes quantidades para revestir objetos de ferro evitando a corrosão e também na fabricação de ligas, como o bronze, a mais comum. Pode ser usado na fundição de peças metálicas, como eletrodos negativos nas pilhas secas e como pigmento branco em tintas. Também é usado como catalisador na vulcanização de borrachas sintéticas e naturais, óxido de zinco nas indústrias farmacêuticas, agrícola e de cosméticos, na forma de pó de zinco como tintura na indústria têxtil e como um agente precipitante de prata e ouro, em soluções de cianeto. Outros compostos de zinco, tais como o estearato de zinco e palmitato de zinco são detergentes usados para estabilizar plásticos e como agentes secantes de tintas (LEE, 1999).

A toxicidade desse metal está ligada à relação com outros metais pesados, ou seja, a interação com outros metais pode levar a deficiência do zinco no organismo ou a uma bioacumulação, o que afetaria a atividade enzimática e a atividade imunológica (OELME, 1979).

Devido à alta toxicidade dos metais relatados acima, vê-se a necessidade da aplicação de tecnologias para redução ou eliminação dos mesmos, em efluentes, evitando a contaminação de lençóis freáticos e cursos de água.

### 2.3. Zeólitas

Zeólitas são silicatos complexos de sódio e alumínio com estrutura polimérica microcristalina, cujas composições lembram de alguma forma a dos feldspatos e, como estes, estão formados em cadeias constituídas de anéis tetraédricos de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$ . As cadeias, ligadas pelos cátions intersticiais, como sódio, potássio, cálcio e magnésio, formam uma estrutura aberta, com grandes canais, nos quais a água e outras moléculas podem se alojar facilmente (JEWER, 1985).

O termo zeólita foi utilizado para designar uma família de minerais naturais que apresentavam como propriedades particulares a troca e a dessorção reversível de água. Atualmente, este termo engloba um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características estruturais comuns, constam de um esqueleto cristalino formado pela combinação tridimensional de tetraedros  $\text{TO}_4$  (  $\text{T} = \text{Si}, \text{Al}, \text{B}, \text{Ga}, \text{Fe}, \text{P}, \text{Co}$  ) unidos entre si através de átomos de oxigênio comuns. A estrutura apresenta canais e cavidades de dimensões nos quais se encontram eventuais cátions de compensação, moléculas de água e outros adsorbatos e sais. Este tipo de estrutura microporosa faz com que as zeólitas apresentem uma superfície interna extremamente grande em relação a sua superfície externa (GIANNETTO, 1990).

Grande parte do interesse nas zeólitas está relacionada à presença destes canais espaçosos. Assim, quando uma zeólita é aquecida, a água nos canais desprende-se fácil e continuamente, à medida que a temperatura aumenta, deixando, todavia, na maioria

dos casos, a estrutura intacta (DANA, 1974). Este comportamento não acontece com outros compostos hidratados, pois as moléculas de água desempenham um papel estrutural e uma desidratação completa produz o colapso da estrutura.

Após a desidratação completa de uma zeólita, os canais podem ser preenchidos novamente com água, amônia ou uma enorme variedade de outras substâncias. Este processo de adsorção é seletivo e depende da estrutura particular da zeólita e do tamanho das moléculas a serem adsorvidas, por esta razão, as zeólitas são também denominadas de "peneiras moleculares", pois são capazes de adsorver moléculas suficientemente pequenas para ocuparem os interstícios, não atuando, entretanto, sobre as moléculas grandes demais para esses mesmos interstícios (DAVIS, 1991).

Em função da capacidade de trocar total ou parcialmente seus cátions de compensação, as zeólitas podem ser amplamente utilizadas no tratamento de efluentes, essa capacidade é denominada capacidade de troca iônica, na qual, a água contendo íons de metais, por exemplo, pode passar facilmente através dos canais e neste processo os íons em solução podem ser trocados por íons presentes na estrutura (DEROUANE & GABELICA, 1980).

Em função do desenvolvimento das propriedades das zeólitas relacionadas com os processos catalíticos, de adsorção e de troca iônica, esses minerais tornaram-se bastante atraentes. Zeólitas sintéticas já têm sido utilizadas há mais de 25 anos em processos industriais, mas somente recentemente as zeólitas minerais passaram a merecer grande atenção (CLIFTON, 1987).

A primeira utilização prática das zeólitas foi com troca iônica no “abrandamento” de águas industriais e domésticas, que é o processo pelo qual os cátions

de metais alcalinos-terrosos, em particular, cálcio e magnésio, são removidos da água. Neste processo foi utilizada uma zeólita sódica preparada industrialmente por Harm e Rumpler (BUKATA, 1963).

Na década de 50, o desenvolvimento das propriedades das zeólitas aumentou sensivelmente devido aos trabalhos desenvolvidos por Barrer e Breck. Estes trabalhos incluem o reconhecimento de vários tipos de zeólitas, estudos quantitativos de adsorção e a utilização da troca iônica para modificar as propriedades das zeólitas (VAUGHAN, 1978).

Tem-se observado um acelerado desenvolvimento na área ambiental devido, principalmente, à habilidade de certas zeólitas proporcionarem níveis de impureza extremamente baixos nos efluentes e em razão, também, da elevada estabilidade destas em ambientes hostis (RUPP, 1996).

### **2.3.1. Zeólitas Naturais**

A evolução das zeólitas naturais ou minerais depende de sua disponibilidade em depósitos minerais. Podem ser encontradas em diferentes ambientes zeolíticos e são normalmente formadas pela precipitação direta de uma massa natural fluida, magmática e de determinadas ocorrências hidrotérmicas. Podem ser formadas também pela alteração de minerais de silicato fracamente cristalinos, sendo argilas, montmorilonita, plagioclásio, feldspato, nefelina e diferentes formas de quartzo, as principais fontes destes materiais. A temperatura, pressão, atividade química das espécies iônicas e a pressão parcial da água influenciam a formação das espécies zeolíticas. A temperatura de formação das zeólitas pode variar da temperatura ambiente até 700°C e a pressão de 1 até 1000 atm (CLIFTON, 1987).

Na natureza, as zeólitas apresentam-se cristalizadas com diferentes simetrias, muitas são fibrosas e colunares. São minerais estáveis na natureza, sendo geralmente consideradas como minerais secundários, isto é, originadas a partir de outros que se alteram. Com base na aparência física e natureza da extensão das ligações, as zeólitas naturais podem ser classificadas em três grupos distintos, de acordo com a Tabela 01 (ADAMS, 1974).

TABELA 01 – Classificação das Zeólitas Naturais (ADAMS, 1974).

<b>Grupo</b>	<b>Aparência Física</b>	<b>Extensão da Ligação</b>	<b>Exemplos</b>
I	Fibrosa	Linear	Natrólita/gannardita Mesólita/escolecita Thonsonita/edingtonita
II	Laminar	Bidimensional	<b>Estilbita</b> /heulandita Epstilbita/brewsterita
III	Sólida	Tridimensional	Chabazita/levynita Faujasita/analcita Filipsita/gmelinita

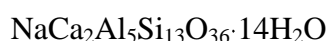
As zeólitas podem ocorrer em fendas e cavidades de basaltos ou em rochas sedimentares. As zeólitas provenientes dos basaltos possuem somente interesse mineralógico, pois têm uma extração extremamente onerosa, uma distribuição bastante irregular e quantidades reduzidas, o que afasta qualquer possibilidade de uso industrial ou comercial. No entanto, as zeólitas provenientes de rochas sedimentares são de tais formas abundantes, que podem chegar a constituir até 100% de certos horizontes, caracterizando autênticos zeólitos (MUMPTON, 1978).

Hoje são conhecidos diversos depósitos sedimentares, em dezenas de países, Estados Unidos, Japão, Itália, Bulgária, Hungria, Alemanha, Cuba, México e Inglaterra (BRANCO, 1979).

Segundo BRANCO (1979) e MURATA et al. (1987), nas várias ocorrências brasileiras de tufos vulcânicos, incluindo as que vêm sendo descobertas na bacia do Paraná, nos lagos salgados de Alagoas e do litoral do Piauí, podem se encontrar certamente quantidades significativas de zeólitas sedimentares, devendo-se também mencionar as promissoras jazidas descobertas na cidade de Imperatriz na divisa dos Estados do Maranhão e Tocantins.

A jazida na cidade de Imperatriz refere-se a zeólita do tipo Estilbita onde já foram feitos estudos na área de mineração e beneficiamento, já que a mesma se apresentava em baixa percentagem, cerca de 18 %. Esses estudos mostraram que é possível concentrar a zeólita em 90% apenas por processos de moagem e separação por tamanho (HAMELMANN et al., 1998).

A zeólita Estilbita é um mineral da classe dos silicatos, inserido no subgrupo de tectosilicatos do grupo das zeólitas naturais, ela é talvez a mais popular das zeólitas naturais, sua estrutura possui aberturas típicas das zeólitas, o que lhe confere a propriedade de seletividade de forma, a qual permite o acesso aos seus poros de algumas moléculas e outras não, dessa forma ela pode ser considerada uma peneira molecular, na qual apresenta a seguinte fórmula química:





A Figura 01 apresenta a estrutura da zeólita Estilbita.

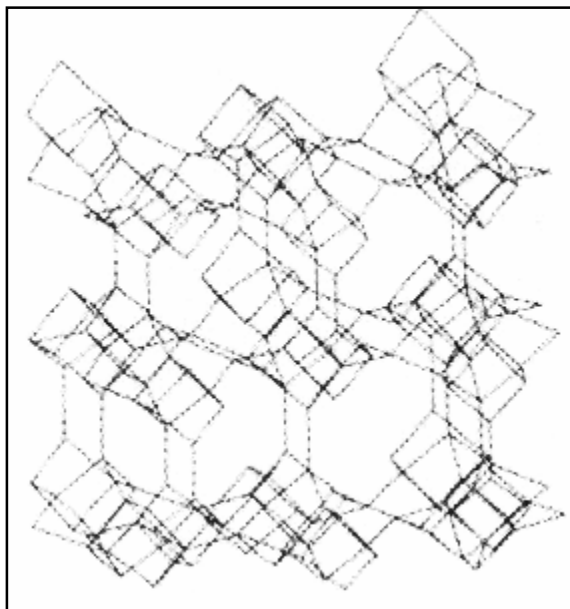


FIGURA 01 – Estrutura da Zeólita Estilbita,  
(MEIER, 1996).

As principais propriedades físicas da zeólita Estilbita, são:

- cor é rosa ou branca, e também pode ser tingida de amarelo e vermelha;
- os cristais são transparentes e possuem sistema monoclinico;
- dureza em torno de 3,5 a 4;
- minerais associados: quartzo, calcita, heulandita, natrolita e outras zeólitas;
- ocorrências são citadas na Índia, Escócia, Finlândia, Nova Jersey, Nova Escócia, Canadá e mais recentemente no Brasil.

### 2.3.2. Composição e Estrutura das Zeólitas

As zeólitas possuem uma estrutura tridimensional, relativamente aberta, com cavidades e canais interconectados em uma rede formada por  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  tetraédricos, unidos entre si por átomos de oxigênio (SZOSTAK, 1989), como mostra a Figura 02.

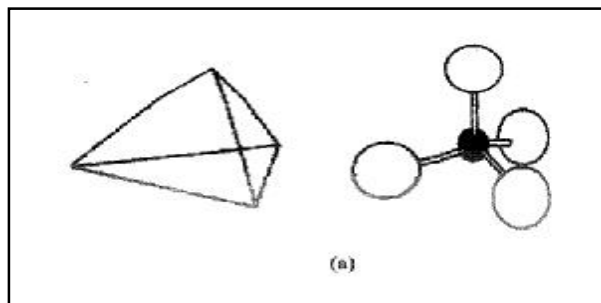


FIGURA 02 – Representação dos Tetraedros de  $\text{AlO}_4^-$  ou de  $\text{SiO}_4$  (BRECK, 1974).

Como o alumínio é trivalente, a estrutura carrega uma carga negativa para cada átomo de alumínio que é balanceada por cátions alcalinos ou alcalinos-terrosos, chamados cátions de compensação, intersticiais ou intercambiáveis, que são livres para se mover nos canais da rede e podem ser trocados por outros cátions em solução, como mostra a Figura 03. Os cátions de compensação, usualmente  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$ , e as moléculas de água se encontram ocupando o espaço intercrystalino destes aluminossilicatos. Este tipo de estrutura é que faz com que as zeólitas apresentem uma elevada superfície interna em relação a sua superfície externa.

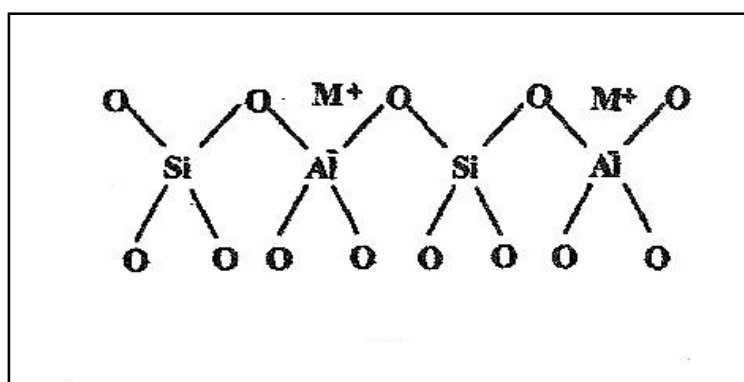
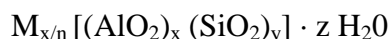


FIGURA 03 - Fórmula Estrutural de uma Zeólita Contendo Cátions de Compensação  $\text{M}^+$  (SZOSTAK, 1989).

A fórmula estrutural das zeólitas expressa pela cela unitária cristalográfica, a menor unidade da estrutura que apresenta todas as suas propriedades, pode ser representada da seguinte forma:



na qual  $n$  é a carga do cátion passível de troca,  $M^{n+}$ , que geralmente é um íon dos grupos IA ou IIA, embora outros cátions metálicos, não metálicos ou orgânicos possam também ser usados para balancear a carga da estrutura;  $z$  é o número de moles de água de hidratação, que é muito variável, e a soma  $(x + y)$  indica o número total de tetraedros por cela unitária. Dependendo da estrutura zeolítica, a razão  $y/x$  varia usualmente entre 1 e 5 (BRECK, 1974).

Na forma hidratada, todas as cavidades contêm moléculas de água. No estado anidro, que se obtém pelo aquecimento sob vácuo e a uma temperatura de cerca de 350°C, as mesmas cavidades podem estar ocupadas por outras moléculas colocadas em contato com a zeólita, desde que estas possam migrar através dos poros e canais que ligam as cavidades. As moléculas nas cavidades são mantidas por forças de atração do tipo eletrostáticas (FLANIGEN, 1984). Por isso, a zeólita é capaz de adsorver e de reter, firmemente, moléculas suficientemente pequenas que possam entrar nas cavidades e impedir a adsorção das moléculas maiores.

De forma geral, as zeólitas possuem dois tipos de estrutura:

- tipo 1: Proporciona um sistema de poros internos contendo vazios interconectados;
- tipo 2: Proporciona um sistema de canais uniformes, os quais, em alguns casos, são unidimensionais e em outros interseccionam-se com canais similares.

Na Tabela 02 estão descritas as principais propriedades e características das zeólitas, que estão relacionadas com a estrutura e a composição química.

TABELA 02 – Propriedades e Características Gerais das Zeólitas (BRECK, 1974).

Propriedades	Características
Alto Grau de Hidratação	Diâmetro de poro: 2 a 12 Å
Baixa densidade e um grande volume de vazios quando desidratada	Diâmetro de cavidade: 6 a 12 Å
Alta estabilidade da estrutura cristalina, mesmo quando desidratada	Capacidade de intercâmbio iônico: 0 a 800 meq/g
Propriedades de troca catiônica	Capacidade de adsorção: 0,35 cm <sup>3</sup> /g
Canais de dimensões uniformes nos cristais desidratados	Estabilidade térmica: 200°C até mais de 1000°C
Propriedades catalíticas	Densidade: 1,9 a 2,8 g/cm <sup>3</sup>
Adsorção seletiva de gases e vapores	Área Superficial: 300 a 800 m <sup>2</sup> /g

### 2.3.3. Aplicações Industriais

O mercado para zeólita tem crescido aceleradamente nos últimos anos. A aplicação das zeólitas na indústria do controle de poluição ambiental está tornando-se cada vez mais importante, devido não somente ao baixo custo de determinadas aplicações, mas também devido ao maior aperfeiçoamento no conhecimento de suas propriedades e características.

As zeólitas sedimentares e as zeólitas sintéticas têm ampla utilização nos processos industriais gerando aplicações nas seguintes áreas: agricultura, agropecuária, biomédica, construção civil, indústria química e petroquímica, produção de energia

nuclear e solar, indústria de alimentos, piscicultura, metalurgia, indústria de papel e no controle ambiental (GIANNETTO, 1990).

Diversas zeólitas exibem alta seletividade e uma alta capacidade de troca para vários metais pesados e, por esta razão estão sendo estudadas para remoção de metais pesados dos efluentes industriais e para recuperação de metais preciosos (GRANT, 1991).

Segundo GIANNETTO (1990), as zeólitas têm ampla utilização nos processos de troca iônica abrangendo as seguintes aplicações: abrandamento de águas industriais e domésticas; tratamento de despejos amoniacais, radioativos e inorgânicos; suporte de fertilizantes e drogas medicinais; purificação de materiais biológicos; remoção dos poluentes de usinas termoelétricas; combate a vazamentos de petróleo e remoção de metais pesados.

BLANCHARD et al. (1984), estudaram a remoção de  $Pb^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Co^{2+}$  de efluentes sintéticos utilizando a zeólita natural clinoptilolita com partículas de 0,315mm de diâmetro e utilizando uma concentração inicial de 15mEq/L a pH=5,5. A seguinte seletividade foi observada:  $Pb^{2+} > Ba^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Co^{2+}$ .

LOIZIDOU (1985) estudou a remoção de metais pesados utilizando a zeólita natural clinoptilolita, proveniente da Grécia e Estados Unidos. Observou que a pH<5,0 esta zeólita demonstrou uma capacidade de troca iônica seletiva para alguns metais pesados obedecendo a seguinte série:

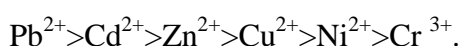
$Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Fe^{3+} > Cr^{3+}$ .

SEMMENS & MARTIN, (1988) verificaram que a clinoptilolita possui uma alta seletividade para o  $Ba^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ , mas mostra uma baixa seletividade para o  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Cd^{2+}$ . Sugerem que a capacidade da clinoptilolita depende significativamente do método de tratamento utilizado na preparação das zeólitas naturais e recomendam que este tratamento seja realizado com uma solução de 2M de NaCl.

ZAMZOW et al. (1992) estudaram a remoção de  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $Ni^{2+}$  em ensaios de leito fixo utilizando a zeólita natural clinoptilolita. A remoção foi realizada em um sistema de seis leitos possibilitando que a solução passasse em cada leito cinco vezes. Efluentes reais de minas de cobre foram utilizados a  $pH = 3$  e obtiveram uma eficiência na remoção de mais de 93% para todos os metais.

PANSINI (1996) estudou a remoção de metais pesados de efluentes industriais com o uso de chabazita e clinoptilolita, onde ambas as zeólitas apresentaram maior seletividade para  $Pb^{2+}$  e menor para o  $Cr^{3+}$ . A concentração inicial das soluções foi de 100mg/L para um  $pH = 4,5$  com uma relação massa de zeólita/volume de solução de 1/100.

RUPP (1996), removeu  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  de um efluente inorgânico sintético através da utilização da zeólita mineral clinoptilolita obtendo a seguinte seqüência de seletividade dos metais pesados:



FAGHIHIAN et al. (1999) estudaram a remoção de  $Cs^+$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Ba^{2+}$ , utilizando a zeólita natural clinoptilolita proveniente de várias regiões do Irã. Os ensaios foram realizados com uma razão massa de zeólita/volume de solução de 1/100 para uma concentração inicial dos metais de 0,1N. Os ensaios foram realizados em cilindros de aço inox agitado, por um tempo de 72 horas, visando ao estabelecimento do

equilíbrio. Com os resultados obtidos concluíram que a clinoptilolita é recomendada para a remoção de  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  e  $\text{Ba}^{2+}$ , devido à alta seletividade constatada para estes metais.

O trabalho desenvolvido por OUKI & KAVANNAGH (1999) foi bastante completo em se tratando da determinação da competitividade dos metais e da seletividade de dois tipos de zeólitas naturais, a chabazita e a clinoptilolita. Seus ensaios foram realizados da mesma forma que os de FAGHIHIAN et al. (1999), mas utilizando soluções de  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ . A seletividade observada para a clinoptilolita e para a chabazita foi, respectivamente:  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$ .

Quanto à eficiência de remoção, os autores observaram uma forte influência da concentração inicial de metal e do pH. Para a clinoptilolita, as maiores remoções foram obtidas com concentrações iniciais dos metais de 10 ppm e  $\text{pH} = 4$ , enquanto para a chabazita, estas condições foram, 10 ppm e  $\text{pH} = 5$ .

LANGELLA et al. (2000) estudaram a remoção de metais pesados juntamente com amônia, também utilizando a zeólita natural clinoptilolita. Os metais escolhidos foram o  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e o  $\text{Pb}^{2+}$ , exatamente os quatro metais usados por OUKI et al. (1999). A concentração inicial das soluções foi de 0,1N com razão massa de zeólita/volume de solução foi de 1/100 e o tempo estabelecido foi de 72 horas de forma a garantir o equilíbrio. A seletividade obtida foi:  $\text{NH}_4^+ > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} \cong \text{Zn}^{2+}$

SIQUEIRA (2001) e COSTA (2002) estudaram a remoção de  $\text{Pb}^{2+}$  em efluente sintético utilizando a zeólita natural estilbita e obtiveram 95% e 99,9% de remoção, respectivamente.

Zeólitas naturais tem sido, portanto estudadas para remoção de vários metais pesados sendo a clinoptilolita a que mais possui aplicações para este fim. Tratamentos são realizados a fim de se obter maior capacidade de troca catiônica e este aumento é obtido com um acréscimo na quantidade de sódio em relação aos outros cátions de compensação.

#### 2.3.4. Capacidade de Troca Iônica

A capacidade de troca iônica está diretamente relacionada com a quantidade de alumínio presente na estrutura zeolítica. A base fundamental da capacidade de troca depende, portanto, diretamente da composição química da zeólita. Logo, um parâmetro de suma importância nesta determinação é a razão sílica/alumina – SAR (“silica-alumina ratio”-  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Uma alta capacidade de troca é observada para zeólitas com baixa razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (SZOSTAK, 1989). Em soluções aquosas a capacidade de troca está associada às propriedades das zeólitas hidratadas.

Como a capacidade de troca iônica de uma zeólita é uma função da relação Si/Al da estrutura cristalina, sua capacidade máxima teórica de troca iônica pode ser dada pela seguinte relação (EYDE, 1992):

$$\text{CTC}_T = \frac{N_{\text{Al}}}{N_{\text{Av}} \cdot r_p \cdot V_c} \quad (01)$$

sendo,  $\text{CTC}_T$  a capacidade teórica máxima de troca iônica (equivalente 1 grama da zeólita);  $N_{\text{Al}}$  o número de átomos de alumínio por cela unitária da zeólita;  $N_{\text{Av}}$  o número de Avogadro ( $6,02 \times 10^{23}$  íon /mol);  $r_p$  a massa específica da zeólita ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ) e  $V_c$  o volume da cela unitária ( $\text{cm}^3$ ).



Todavia, a capacidade teórica máxima de troca catiônica, número de equivalentes intercambiáveis por massa da cela unitária, nem sempre é alcançada devido a existência de sítios catiônicos praticamente inacessíveis. A Tabela 03 mostra alguns desses valores para as zeólitas mais utilizadas como trocadores iônicos.

TABELA 03 - Propriedades das Zeólitas (BRECK, 1974).

<b>Zeólita</b>	<b>Razão SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Capacidade Teórica Máxima Típica (Forma Sódica – mEq/g)</b>
Chabazita	4,0	4,9
Erionita	6,0	3,8
Analcima	4,0	4,9
Clinoptilolita	10,0	2,6
Mordenita	10,0	2,6
Estilbita	11,4	3,9

#### 2.4. Processos de Tratamento de Efluentes

Atualmente existem vários processos utilizados nas indústrias para o tratamento de efluentes contaminados com metal. Estes possuem como fundamentos principais a precipitação química/eletroquímica e a troca iônica/adsorção (HOMEM, 2001).

A aplicação dos processos por precipitação química e eletroquímica apresenta uma grande desvantagem, que é a enorme geração de lodo, o que torna essa tecnologia pouco atraente.

Adsorção é um processo de transferência de um ou mais constituintes (adsorbatos) de uma fase fluida (adsortivo) para a superfície de uma fase sólida

(adsorvente), (RUTHVEN, 1984). Esse processo apresenta uma grande eficiência na remoção de metais pesados.

Das tecnologias desenvolvidas, as que vêm apresentando melhores possibilidades de aplicação na indústria, são aquelas que têm adsorção como princípio fundamental (ECCLES, 1999).

Bastante parecidos com os processos de adsorção, são os processos separativos que retêm os solutos nos sólidos por meio de diversas ações. Um destes processos é a troca iônica, na qual o adsorvato fica retido por uma reação química com um sólido trocador de íons (zeólitas, resinas, etc.), (BARROS & ARROYO, 2001).

SIQUEIRA (2001) mostrou que através do processo de troca iônica, usando a zeólita do tipo Estilbita como sólido trocador, em um sistema de leito fluidizado (recheio de zeólita com granulometria de 100-150 mesh e vazão =  $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ), obtêm-se 95% de remoção de  $\text{Pb}^{2+}$  em efluente inorgânico sintético. Também foi comprovado que o pré-tratamento da zeólita com NaCl a 2N é de fundamental importância, pois aumenta a capacidade de troca catiônica. Foi verificado que a  $\text{pH} = 3,0$  houve uma remoção de 73,1% enquanto que a  $\text{pH} = 4,5$  esse percentual aumenta para 95,3% mostrando que o  $\text{pH}$  interfere na capacidade de remoção do metal.

HOMEM (2001) estudou a remoção de metais pesados ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ) utilizando a zeólita sintética Baylith 986 (fornecida pela Union Carbide) em sistema de leito fluidizado (recheio de esferas de vidro de diâmetros variando entre 0,8 e 1,7 mm e vazão =  $4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ) e verificou que a remoção foi viável para o  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  isoladamente, e desfavorável para o  $\text{Zn}^{2+}$  determinando a seguinte seqüência  $\text{Ni}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$  e nos ensaios com dois metais simultaneamente a remoção do  $\text{Zn}^{2+}$  foi bastante favorecida,

reduzindo a do chumbo, alterando a seqüência para  $\text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$ . Observou, ainda, que com uma concentração inicial dos metais de 5 ppm e  $\text{pH} = 2,0$  os percentuais de remoção dos metais foram 56,0%, 60,4% e 56,0% para  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , respectivamente.

COSTA (2002) estudou processo de troca iônica em sistema de banho finito para remoção de  $\text{Pb}^{2+}$  em efluente inorgânico sintético utilizando a zeólita natural Estilbita e a argila Bentonítica como sólido trocador, verificando, praticamente o mesmo percentual de remoção, 99,9% para zeólita e 99,6% para argila.

Foi utilizado para o desenvolvimento desta pesquisa, a remoção de metais pesados (níquel e zinco) através do processo de troca iônica em sistema de banho finito, apresentando uma vantagem em relação a outros métodos, pois o sólido trocador pode ser recuperado levando a uma diminuição de custos.

Apesar das zeólitas terem sido descobertas há muitos anos, só passaram a ter interesse industrial nas últimas décadas, pois se comprovou a aplicação das mesmas em muitos setores industriais, além de serem extremamente abundantes em rochas sedimentares, o que levou a um grande crescimento no mercado para esse tipo de material, tanto no aspecto comercial quanto no aspecto de pesquisa sobre novas aplicações (SHERMAN, 1978).

Os processos, na sua maioria, envolvem a remoção em adsorventes como a quitosana, algas, zeólitas e resinas trocadoras de íons, destacando-se um grande número de trabalhos dedicados ao estudo da zeólita, pelos resultados promissores que vêm sendo obtidos (ZAMZOW et al., 1992). Nos processos que envolvem adsorção as zeólitas são utilizadas, principalmente: na purificação englobando abrandamento de

gases (remoção de enxofre do gás natural), purificação de gases industriais (adsorção de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ) e como descontaminante ambiental (adsorção de  $\text{NO}_2$  e  $\text{SO}_2$  e metais pesados); na separação de parafinas lineares/ramificadas, xilenos, olefinas, frutose/glicose, oxigênio/nitrogênio (GIANNETTO, 1990; HUANG et al., 1995).

BAILEY et al. (1999) fizeram um levantamento dos adsorventes com potencial para aplicação na remoção de metais pesados, considerando que os adsorventes (aliados a um baixo custo) possuíssem um nível de remoção elevado e um potencial de utilização em escala industrial. Dentre os adsorventes de baixo custo e que apresentaram bons resultados na adsorção de espécies metálicas, se destacaram: quitosana, biomassa, em especial as algas marinhas, xantina e a zeólita, entre os adsorventes naturais.

#### 2.4.1. Processo de Troca Iônica

O processo de troca iônica envolve o contato de uma fase fluida livre com uma fase rígida (sólida), particulada, que tem a propriedade de reter e guardar seletivamente, uma ou mais de uma, entre as espécies contidas inicialmente no fluido.

A troca iônica nas zeólitas sódicas ocorre através da substituição direta dos cátions de compensação, como o sódio, que neutralizam a carga negativa que aparece associada aos íons de alumínio tetracoordenados da estrutura zeolítica, por cátions da solução, conforme ilustrado na Figura 04.

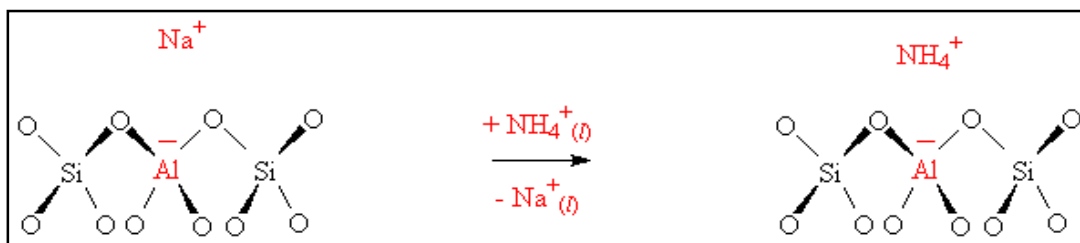


FIGURA 04 – Processo Esquemático de Troca Iônica

(<http://www.catalise.deq.ufscar.br/síntese.htm#5> – consultado: 19/06/2002)

O mecanismo de troca é essencialmente reversível, desde que os cátions alocados nos sítios ativos de troca sejam facilmente acessados pelos cátions candidatos à troca. Pode-se deslocar o equilíbrio da equação representada na Figura 04, aumentando ou diminuindo a concentração dos cátions em solução.

A troca catiônica nas zeólitas pode ser acompanhada por significativas alterações na estabilidade térmica, na capacidade de sorção, na seletividade, na atividade catalítica e em outras importantes propriedades físicas, como por exemplo, na densidade da partícula e na abertura disponível dos canais, devido a uma variação da população catiônica e/ou uma redistribuição da localização dos cátions (CREMERS, 1977).

O comportamento do processo de troca iônica nas zeólitas, de forma geral, depende dos seguintes fatores (ACKLEY et al., 1992):

- natureza das espécies catiônicas, o tamanho, a carga e a hidratação do cátion;
- capacidade de coordenação do íon metálico com os oxigênios da rede cristalina;
- temperatura;
- concentração das espécies catiônicas na solução;
- localização, número e tipo de cátions de compensação da estrutura zeolítica;
- espécies aniônicas associadas aos cátions em solução;
- natureza do solvente (na grande maioria dos casos, a troca iônica ocorre em solução aquosa, embora alguns trabalhos tenham sido realizados com solventes orgânicos, como por exemplo, álcool etílico);
- característica estrutural da zeólita em questão.

O processo de troca iônica nas zeólita pode ser representado pela seguinte equação geral:



na qual, M e X são os cátions de troca, n é o número de carga e XZ é a zeólita.

Nos processos de retenção de metais pesados pelo uso de zeólitas, os cátions de compensação, mais comumente o sódio, previamente ligados à zeólita são trocados pelo metal presente em solução.

#### 2.4.2. Cinética e Equilíbrio de Troca Iônica

Aspectos relacionados aos processos descontínuos e contínuos de remoção de metais em meios líquidos por troca iônica com sólido envolvem evoluções cinéticas na direção do estabelecimento do equilíbrio fluido-sólido. A quantificação destes aspectos cinéticos permite o planejamento de processos de troca iônica, bem como a determinação das quantidades relativas dos íons nas fases líquida e sólida no equilíbrio.

##### Cinética e Equilíbrio em Sistemas Monocomponentes

Nesta pesquisa os metais usados foram o níquel ( $Ni^{2+}$ ) e o zinco ( $Zn^{2+}$ ), logo a reação de troca iônica que representa esses metais é:



na qual M representa o  $Ni^{2+}$  e o  $Zn^{2+}$ .

Tomando-se como base a reação de troca iônica mostrada na equação (03) e considerando  $M_1$  os metais  $Ni^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  e  $M_2$  o  $Na^+$ , é formulada a seguinte Lei Cinética:

$$r_M = k_1 [M_1^{2+}] [M_2 Z] - k_{-1} [M_2^+]^2 [M_1 Z] \quad (04)$$

Calculando-se o avanço da reação, tem-se:

$$x = \frac{[M_1^{2+}]^0 - [M_1^{2+}]}{1} = \frac{[M_2^+]}{2} \quad (05)$$

Logo:

$$[M_2^+] = 2\left([M_1^{2+}]^0 - [M_1^{2+}]\right) \quad (06)$$

Substituindo a equação (06) na equação (04), tem-se:

$$r_M = k_1[M_1^{2+}][M_2Z] - k_{-1}[M_1Z]\left[2\left([M_1^{2+}]^0 - [M_1^{2+}]\right)\right]^2 \quad (07)$$

Como no equilíbrio,  $r_M = 0$ ;  $K_{eq} = \frac{k_1}{k_{-1}}$ , tem-se:

$$r_M = k_1 \left\{ [M_1^{2+}][M_2Z] - \frac{4}{K_{eq}} [M_1Z] \left( [M_1^{2+}]^0 - [M_1^{2+}] \right)^2 \right\} \quad (08)$$

Segundo uma abordagem termodinâmica, quando as condições de equilíbrio químico são aplicadas ao equilíbrio de troca entre os cátions de compensação da zeólita e o metal, tem-se a constante de equilíbrio expressa em termos das atividades dos componentes:

$$K_{eq} = \left( \frac{a_{M_2^+}^2}{a_{M_1^{2+}}} \right) \frac{a_{M_1Z}}{a_{M_2Z}} \quad (09)$$

na qual,  $a$  é a atividade dos componentes presentes.

Tomando-se a equação (09) na forma de coeficientes de atividades, tem-se:

$$K_{eq} = \left( \frac{C_{M_2^+}^2 g_{M_2^+}^2}{C_{M_1^{2+}} g_{M_1^{2+}}} \right) \left( \frac{q_{M_1Z} g_{M_1Z}}{q_{M_2Z} g_{M_2Z}} \right) \quad (10)$$

em que  $C$  é a concentração na fase líquida,  $q$  é a concentração na fase sólida e  $g$  é o coeficiente de atividade.

Em soluções muito diluídas os coeficientes de atividade dos íons em solução podem ser considerados iguais a 1 e toma-se também como iguais, os coeficientes de atividade dos componentes sólidos, logo se obtém, a partir da equação (10):

$$K_{eq} = \left( \frac{C_{M_2^+}^2}{C_{M_1^{2+}}} \right) \left( \frac{q_{M_1Z}}{q_{M_2Z}} \right) \quad (11)$$

assim,

$$K_{eq} = \left( \frac{q_{eq}}{Q_{max} - q_{eq}} \right) \left( \frac{4(C_0 - C_{eq})^2}{C_{eq}} \right) \quad (12)$$

sendo:  $q_{eq}$  a concentração do metal na fase sólida (zeólita) ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  ou  $\text{mEq}\cdot\text{g}^{-1}$ ),  $C_{eq}$  a concentração do metal na fase líquida em equilíbrio com a fase sólida ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  ou  $\text{mEq}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $K_{eq}$  a constante de equilíbrio ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  ou  $\text{mEq}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $Q_{max}$  a capacidade máxima de troca iônica que representa a concentração total de sítios ativos disponíveis para a troca ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  ou  $\text{mEq}\cdot\text{g}^{-1}$ ) e  $C_0$  a concentração do metal na solução inicial ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  ou  $\text{mEq}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

Reformulando-se a equação (12), tem-se:



$$q_{eq} = \frac{K_{eq} Q_{max} C_{eq}}{4(C_0 - C_{eq})^2 + K_{eq} C_{eq}} \quad (13)$$

Reformulando-se a equação (13) e apresentando-a na forma linear, tem-se:

$$\frac{1}{q_{eq}} = \frac{4}{K_{eq} Q_{max}} \cdot \left[ \frac{(C_0 - C_{eq})^2}{C_{eq}} \right] + \frac{1}{Q_{max}} \quad (14)$$

O modelo cinético foi desenvolvido considerando o processo de troca iônica que ocorre entre os íons metálicos divalentes com concentrações expressas em miliequivalentes por litro de solução e por grama de zeólita.

Tem-se como modelo cinético de troca iônica, a expressão da taxa de remoção de um íon metálico na solução:

$$r_M = k_1 C^n (Q_{max} - q) - k_{-1} [2(C_0 - C)]^m q \quad (15)$$

sendo:  $m$  e  $n$  as ordens das reações direta e inversa (adimensionais),  $C$  a concentração residual do metal ( $Ni^{2+}$  ou  $Zn^{2+}$ ) presente na fase líquida ( $mEq \cdot L^{-1}$ ),  $C_0$  a concentração inicial do metal ( $Ni^{2+}$  ou  $Zn^{2+}$ ) na fase líquida ( $mEq \cdot L^{-1}$ ),  $q$  a concentração do metal ( $Ni^{2+}$  ou  $Zn^{2+}$ ) presente na fase sólida (zeólita) ( $mEq \cdot g^{-1}$ ) e  $k_1$  e  $k_{-1}$  as constantes cinéticas de troca iônica.

Aplicando-se ordem direta  $n = 1$  e ordem inversa  $m = 2$  na equação (15), admitindo-se interação monocomponente, obtém-se:

$$r_M = k_1 \left\{ C(Q_{max} - q) - \frac{4}{K_{eq}} q(C_0 - C)^2 \right\} \quad (16)$$

Como o processo ocorreu em banho finito, efetuando-se um balanço de massa em um reator batelada, tem-se:

$$M_Z \cdot r_M = -V_L \cdot \frac{dC}{dt} \quad (17)$$

sendo:  $M_Z$  a massa de zeólita (g),  $V_L$  o volume de solução (L) e  $r_M$  a velocidade de troca iônica ( $\text{mEq} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

Substituindo a equação (15) na equação (17), obtém-se:

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{M_Z}{V_L} \left( k_1 C^n (Q - q) - k_{-1} q [2(C_0 - C)]^m \right) \quad (18)$$

na qual,  $dC$  é a variação de concentração do metal na fase líquida ( $\text{mEq} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $dt$  é a variação de tempo (h),  $M_Z$  é a massa de zeólita (g),  $V_L$  é o volume de solução (L),  $C$  é a concentração residual do metal na fase líquida ( $\text{mEq} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $Q$  é a capacidade máxima de troca da zeólita ( $\text{mEq} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $q$  é a concentração d metal na fase sólida ( $\text{mEq} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $n$  é a ordem da reação direta,  $m$  é a ordem da reação inversa,  $C_0$  é a concentração inicial do metal na fase líquida ( $\text{mEq} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $k_1$  e  $k_{-1}$  são as constantes cinéticas das reações direta e inversa, respectivamente.

## 2.5. Planejamento Experimental

Com a finalidade de se planejar previamente um sistema a ser estudado, aplicam-se atualmente técnicas estatísticas, que estão englobadas na quimiometria, uma subdivisão recente da química. Esse planejamento detalhado de um experimento visa extrair o máximo de informações, as quais são de extrema importância para resolução do problema, além de reduzir os custos operacionais, visto que é feito um número reduzido de experimentos que abrangem todo o problema em questão (BARROS et al., 1996).

Um bom planejamento consiste em determinar quais são os fatores (variáveis a serem controladas) e as respostas de interesse para o sistema que se deseja estudar, bem como a forma com que os fatores influenciam na obtenção dessas respostas. Esses fatores e essas respostas podem ser tanto quantitativos como qualitativos, dependendo do problema a ser analisado. Em seguida deve-se determinar qual é o objetivo da realização desses experimentos, para que seja selecionado o tipo de planejamento experimental mais adequado para o que se deseja (BARROS et al., 1996).

Em relação ao presente trabalho foi escolhido o planejamento fatorial do tipo  $2^3$  com duplicata, pois foram analisadas três variáveis de processo, levando em consideração o seu efeito sobre a capacidade de remoção do zinco com a utilização da zeólita natural Estilbita. Já para o níquel, o planejamento foi de  $2^2$  com duplicata, em função da variável granulometria já ter sido estudada anteriormente com o zinco.

Portanto, os objetivos destes planejamentos foram determinar as condições ideais que maximizem a eficiência do processo, isto é, realizar uma estimativa conjunta dos valores ótimos para cada variável.

**METODOLOGIA**

**EXPERIMENTAL**

### **3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

Este capítulo descreve os materiais e equipamentos necessários à realização dos experimentos de troca iônica, bem como os métodos empregados, tendo em vista a remoção de níquel e zinco, de soluções líquidas, prevendo o tratamento de efluentes industriais, através do processo de troca iônica, utilizando zeólita natural Estilbita como material de troca, em sistemas de banho finito.

#### **3.1. Amostras da Zeólita Natural Estilbita**

Neste trabalho foram utilizadas amostras da zeólita natural do tipo Estilbita, proveniente da Bacia Sedimentar do Rio Parnaíba, município de Imperatriz no Estado do Maranhão e cedida pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). Seu beneficiamento foi realizado pelo Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) do Rio de Janeiro, através de flotação, visando concentrar a zeólita na fração fina do mineral tendo em vista que a reserva só apresenta 18% da zeólita Estilbita em sua composição. A Figura 05 apresenta uma amostra de zeólita Estilbita.



FIGURA 05 – Amostra de Zeólita Estilbita (SIQUEIRA, 2001).

### 3.2. Materiais

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizados:

Reagentes da marca Merck S.A:

- Ácido Nítrico –  $\text{HNO}_3$ ;
- Hidróxido de Sódio –  $\text{NaOH}$ ;
- Cloreto de Sódio –  $\text{NaCl}$ ,
- Sal de Níquel (II) –  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;
- Sal de Zinco (II) -  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;
- Tampões pH 4 e 7;

Vidrarias e outros materiais :

- balões volumétricos de 50, de 100 mL e de 1000 mL;
- béqueres de 200 mL;
- erlenmeyers de 100 e 250 mL;
- proveta de 100 mL;
- pipetas volumétricas de 5, 10 e 20 mL;
- funil de Buchner;
- funil de vidro;
- papel de filtro quantitativo Whatman nº42;
- tubos plásticos de 50 mL;
- bastões magnéticos.

### **3.3. Equipamentos**

- Sistema classificador de partículas do tipo peneiras: Peneiras de 35, 48, 65, 100, 150, 200 mesh;
- Agitadores magnéticos, FISATOM, modelo 752, série 741835;
- Medidor de pH, SCHOTT, Handylab1;
- Estufa, FANEM, modelo 315 SE;
- Balança analítica, A & D Company Ltda, modelo HR – 120, série 12302651;

- Espectrofotômetro de Absorção Atômica, VARIAN, modelo AA 220FS.

### **3.4. Procedimento Experimental**

Os experimentos foram divididos em várias etapas, destacando-se: a separação e o pré-tratamento da zeólita, o planejamento experimental e a avaliação da remoção dos metais em sistema de banho finito.

#### **3.4.1. Separação das Amostras da Zeólita por Granulometria**

A amostra da zeólita Estilbita foi separada por peneiramento líquido segundo as faixas pré-escolhidas para serem utilizadas no trabalho. Assim, 500 g do material foram separadas utilizando-se peneiras de tamanhos de 35, 48, 65, 100, 150, 200 mesh. Após o término da separação as frações contidas em cada peneira foram transferidas para cubas e colocadas em estufa a 120°C, (temperatura abaixo da degradação da estrutura da zeólita Estilbita), durante 30 minutos para a secagem do material. Em seguida o material foi pesado para se obter a percentagem de cada fração na amostra.

A Figura 06 mostra o material beneficiado pelo CETEM, que em seguida, foi classificado em diversas faixas granulométricas no Laboratório de Tecnologia Mineral do Departamento de Engenharia de Minas da UFPE.

Foram retiradas amostras da maior fração 35-48 mesh (0,358 mm) e da fração intermediária 100-150 mesh (0,126 mm) para realização de análises químicas sendo estas as frações que foram utilizadas como níveis no planejamento experimental.



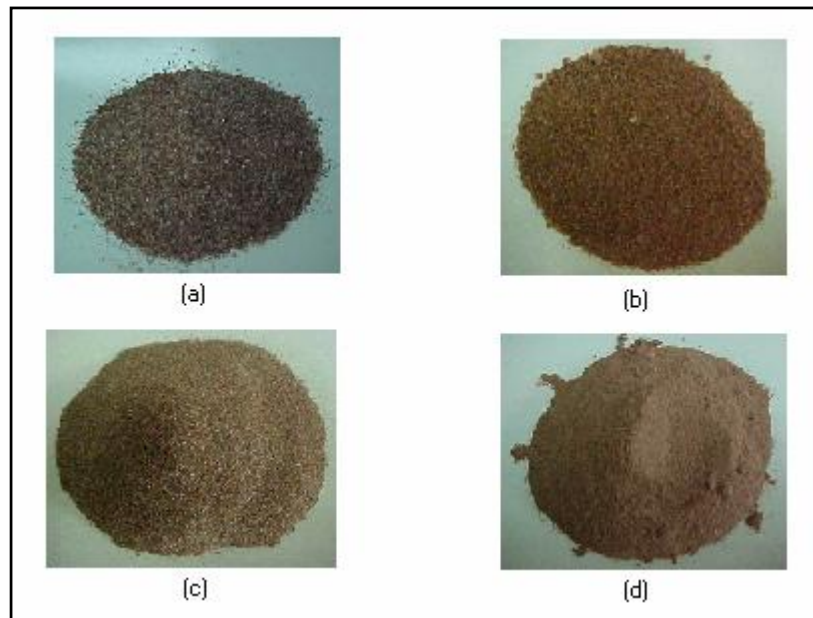


FIGURA 06 – Classificação Granulométrica da Zeólita:

- (a) Zeólita Cedida pelo CETEM;
- (b) Granulometria 35-48 mesh;
- (c) Granulometria 100-150mesh;
- (d) Granulometria < 200 mesh.

O diâmetro médio da partícula para cada fração foi obtido pela média dos diâmetros das peneiras superiores e inferiores, ou seja:

$$\bar{d}_p = \frac{d_{sup} + d_{inf}}{2} \quad (19)$$

na qual,  $d_{sup}$  é o diâmetro da peneira superior,  $d_{inf}$  é o diâmetro da peneira inferior e  $\bar{d}_p$  é o diâmetro médio da partícula.

### 3.4.2. Caracterização das Amostras da Zeólita

#### *a) Análises Químicas*

A composição química da zeólita Estilbita foi realizada a fim de quantificar o teor de sódio, silício, alumínio e outros elementos presentes, de modo a se calcular a razão Si/Al. Os métodos utilizados para esta determinação estão descritos no Anexo 1.

#### *b) Difração de Raios-X*

A difração de raios-X (DRX) foi empregada para identificar as principais fases presentes na amostra. A técnica que corresponde à cristalinidade da substância permite identificar os materiais quanto às suas características cristalinas e a quantificação de elementos de constituição desde que em faixa adequada de concentração. Aplicável a substâncias orgânicas e principalmente minerais.

A caracterização de materiais sólidos por difração de raios-X é realizada através de radiações eletromagnéticas de comprimento de onda variável na faixa de 0,1 a 25 Å. Quando um feixe de raios-X incide em um sólido, ocorre a difração da radiação apenas em certas orientações do cristal em relação à direção do feixe incidente, devida à estrutura tridimensional apresentada pelos cristais. Para um comprimento de onda específico,  $\lambda$ , é observado um ângulo  $\theta$  com a superfície do cristal, atuando como centro de espalhamento em todas as direções, tornando-se possível a identificação das fases cristalinas contidas no sólido em análise (CUNHA, 1995).

As análises de difração de raios-X foram realizadas no laboratório de difração de raios-X, do Departamento de Física, UFPE, o equipamento utilizado foi um aparelho

Phillips, modelo PW 3710, onde empregou-se o método do pó em lâmina escavada de vidro utilizando radiação K- $\alpha$  de cobre.

### *c) Porosidade e Tamanho de Poros*

A porosidade é definida como a fração de volume aparente da amostra porosa que é ocupada pelos poros ou espaços vazios. Em valor numérico, varia entre 0 e 1, dependendo do tipo de estrutura porosa envolvida. Existem três tipos de poros:

- poros interligados: são aqueles que formam uma fase contínua dentro da estrutura porosa;
- poros isolados: são aqueles que se encontram sem ligação uns com os outros, estes não contribuem para o transporte de matéria através de seus espaços vazios;
- poros inertes: são interligados apenas de um lado, embora possam ser penetrados pela matéria, contribuem muito pouco para o transporte.

A distribuição de tamanho de poros indica a fração de espaços vazios dentro de uma partícula ocupada por microporos ( $d_p < 20 \text{ \AA}$ ), mesoporos ( $20 \text{ \AA} < d_p < 500 \text{ \AA}$ ) e macroporos ( $d_p > 500 \text{ \AA}$ ). As dimensões dos poros influenciam tanto a capacidade como a cinética, embora as relações sejam complexas (KNAEBEL, 1995).

O método mais usual para determinação de porosidade é o de intrusão de mercúrio. O porosímetro de intrusão de mercúrio define o tamanho médio dos poros, a

distribuição de tamanho de poros e a densidade aparente. Esta técnica é aplicável a materiais de poros cujo tamanho varia entre 3 nm até 300  $\mu\text{m}$ .

A análise de porosidade ou porosimetria da amostra da zeólita Estilbita foi realizada através do Porosímetro de Mercúrio-Micromeritics Poresizer 9320 V2.04 do Departamento de Termofluidodinâmica da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp.

#### *d) Massa Específica*

A massa específica é uma propriedade típica de toda matéria, correspondente a razão entre a massa e o volume de uma determinada matéria. Contudo, quando precisamente medida, a massa específica revela muito sobre a composição de um material, fornece informação com a qual mantém-se um processo sob controle entre outras. Há três tipos de massa específica associada aos pós:

- massa específica absoluta, também denominada de massa específica verdadeira, que exclui tanto os poros das partículas quanto os espaços interpartículas;
- massa específica aparente, que inclui os poros mas exclui os espaços interpartículas;
- massa específica "bulk", que inclui os poros e os espaços interpartículas.

A análise da massa específica da amostra da zeólita Estilbita também foi requisitada junto a Central de Análises Químicas do Instituto de Química da Unicamp.

As análises foram realizadas através do método do picnômetro - Micrometrics Multivolume Picnometer 1305.

### **3.4.3. Pré-Tratamento da Zeólita Estilbita**

Uma amostra da zeólita Estilbita foi dispersada em solução 2M de NaCl, com uma relação de 1g da zeólita para 25 mL de solução, por 24 horas, realizada em balão de 1000 mL, sob agitação a temperatura ambiente. Em seguida o material foi filtrado lavando-se com NaCl (2M) à quente e seco em uma estufa a  $110^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ . A finalidade deste pré-tratamento é converter a zeólita mineral Estilbita para sua forma sódica (Na-Estilbita), tendo em vista que a forma sódica apresenta melhores resultados para o processo com metais pesados em relação às formas potássica e cálcica (SEMMENS & MARTIN, 1988).

### **3.4.4. Preparação das Soluções de Nitrato de Zinco e de Nitrato de Níquel**

Foram preparadas soluções de nitrato de zinco e nitrato de níquel em diversas concentrações com água deionizada e analisadas por espectrofotometria de absorção atômica para determinar as concentrações iniciais reais. Foram calculados os erros proveniente dessas preparações (balança, vidrarias e absorção atômica) e os mesmos foram introduzidos nos valores da constante de equilíbrio e da capacidade máxima de troca iônica.

A espectrofotometria de absorção atômica foi utilizada para o conhecimento da composição química da zeólita Estilbita e dos teores dos metais presentes nas soluções iniciais e obtidas após os respectivos experimentos. A escolha desse método deve-se ao

fato do mesmo ser preciso, relativamente rápido e usar pequenas quantidades de amostras. Esta técnica é baseada na absorção por átomos de energia de uma fonte luminosa externa que emite riscas espectrais que corresponde à energia necessária para uma transição eletrônica do estado fundamental para o estado excitado, num comprimento de onda característico (WILLARD et al., 1974). A coloração das chamas ocorre devido ao fenômeno de emissão espectral. Uma certa espécie atômica, neutra e no estado gasoso fundamental, é capaz de absorver radiações com comprimento de onda iguais aos que ela emite, ao ser excitada aos níveis de energia mais elevados.

Na absorção atômica, o elemento a determinar é levado à condição de uma dispersão atômica, na qual se faz passar um feixe de radiação com comprimento de onda que possa ser convenientemente absorvido. Para isto, utiliza-se lâmpada de cátodo oco ou de descarga sem eletrodos, conforme o elemento a ser analisado. O processo empregado consiste em introduzir a amostra em forma de um aerosol, em uma chama apropriada. A energia térmica da chama, então, provoca a atomização da amostra.

O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro de absorção atômica do Laboratório de Combustíveis do Departamento de Engenharia Química da UFPE, marca VARIAN Modelo AA 220FS com lâmpada de cátodo oco e com chama ar-acetileno, redutora, apresentado na Figura 07.

As amostras foram diluídas a fim de que as leituras de absorção caíssem na faixa linear de trabalho do método. As leituras de absorbância dos padrões e das amostras foram feitas em triplicata, sendo os resultados apresentados pela média dos valores obtidos. A série de medidas relacionou a concentração dos íons conhecida com a

absorbância, possibilitando a construção da curva de calibração e através desta, a determinação das concentrações dos íons em solução.



FIGURA 07 – Espectrofotômetro de Absorção Atômica

### 3.4.5. Planejamento Experimental

#### *a) Planejamento Experimental para o Zinco*

O método escolhido para determinar as melhores condições de trabalho visando a uma maior eficiência do processo foi o planejamento fatorial do tipo  $2^3$  com duplicata, no qual as variáveis analisadas foram: pH, granulometria e pré-tratamento, sendo que a temperatura não foi explorada visto que para sistemas de tratamentos de efluentes fica dispendioso a utilização de sistemas de aquecimento e/ou resfriamento, como resposta foi analisada a percentagem de remoção do metal, de acordo com a Tabela 04.

TABELA 04 – Variáveis e Níveis Estudados para o Zinco.

Código	Fatores	Níveis	
		-1	+1
1	pH	3	4,5
2	Pré-Tratamento	Sem	Com
3	Granulometria	100 – 150 #	35 – 48 #

A variável de interesse, ou seja, a resposta foi a percentagem de remoção, que foi calculada pela expressão a seguir:

$$\% \text{REMOÇÃO} = \left( \frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} \right) \times 100 \quad (25)$$

na qual,  $C_0$  é a concentração inicial da solução ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) e  $C_{eq}$  é a concentração final do metal na fase líquida ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

Os experimentos foram realizados em sistemas de banho finito em erlenmeyers de 250 mL, sob agitação constante a temperatura ambiente com pH controlado pela adição de ácido nítrico a 10% e/ou hidróxido de sódio a 10%. O pH foi verificado de hora em hora. Neste procedimento as outras variáveis permaneceram constantes. Os seguintes parâmetros foram aplicados durante os ensaios: Tempo de retenção = 10 horas; Volume de solução = 100 mL; Concentração inicial =  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; Massa de zeólita = 1 g. A Tabela 05 mostra a matriz do planejamento fatorial utilizada.



TABELA 05 - Matriz do Planejamento  $2^3$  para o Zinco.

Ensaio	pH	Pré-Tratamento	Granulometria
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1

No final de cada ensaio as amostras foram filtradas e analisadas por espectrofotometria de absorção atômica para se obter a concentração de zinco na solução final. Foi utilizado o programa “STATISTICA 6.0” para o cálculo dos efeitos de cada variável e o efeito de interação entre elas.

#### ***b) Planejamento Experimental para o Níquel***

Tendo em vista que no planejamento do zinco a granulometria que apresentou uma maior eficiência na remoção do metal, foi a de 100-150 mesh, decidiu-se trabalhar na mesma faixa para o níquel, logo, no planejamento experimental desse metal só foi necessário avaliar as outras duas variáveis restantes. Com isso, foi escolhido o método do planejamento fatorial do tipo  $2^2$  com duplicata, no qual as variáveis analisadas foram: pH e pré-tratamento e como resposta foi analisada a percentagem de remoção do metal, de acordo com a Tabela 06.

TABELA 06 – Variáveis e Níveis Estudados para o Níquel.

Código	Fatores	Níveis	
		-1	+1
1	Pré-Tratamento	Sem	Com
2	pH	3	4,5

O procedimento experimental e as análises das concentrações, bem como os parâmetros utilizados para o níquel foram os mesmos realizados com o zinco. A matriz do planejamento fatorial está representada na Tabela 07.

TABELA 07 - Matriz do Planejamento  $2^2$  para o Níquel

Ensaio	Pré-Tratamento	PH
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1

No final de cada ensaio as amostras foram filtradas e analisadas por espectrofotometria de absorção atômica para obter a concentração de níquel na solução final. Foi utilizado o programa STATISTICA 6.0 para o cálculo dos efeitos de cada variável e o efeito de interação entre elas.

### 3.4.6. Isotermas de Equilíbrio

Para realização dos ensaios de remoção, 100 mL de solução de Nitrato de Zinco foi colocado em erlenmeyers de 125 mL, contendo 1 g de zeólita Estilbita para 100 mL de solução, na forma sódica, variando-se a concentração inicial entre  $1 \text{ mEq}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $8 \text{ mEq}\cdot\text{L}^{-1}$ . Os erlenmeyers foram mantidos sob agitação por 24 horas com pH controlado em 4,5 de forma a garantir o equilíbrio do sistema. Após esse tempo, as misturas foram filtradas em papel quantitativo Whatman nº 42 para assegurar total retenção dos sólidos em suspensão e foi analisada a fase líquida por espectrofotometria de absorção atômica.

Foram construídas as isotermas de troca iônica para o sistema estudado com base nas equações descritas no capítulo 2. O sistema proposto foi avaliado comparando-se as concentrações previstas pelas isotermas com as concentrações obtidas experimentalmente a partir dos índices de remoção dos metais contidos nas soluções.

A Figura 08 mostra como foram realizados os testes de equilíbrio para obtenção das isotermas de troca iônica. Esse sistema foi composto por vários erlenmeyers de 125mL e agitadores magnéticos.



FIGURA 08 – Sistema Utilizado para Realização dos Testes de Equilíbrio.

### 3.4.7. Testes Cinéticos

Os testes cinéticos foram realizados em sistemas de banho finito de acordo com os valores ótimos obtidos no planejamento experimental, em béquer de 2000 mL com uma relação massa de sólido/volume de solução de 1/100, à temperatura ambiente, sob agitação constante e pH controlado em 4,5 por adição de ácido nítrico 10% e/ou hidróxido de sódio 10%. Foram retiradas alíquotas de 5mL nos intervalos de tempo: 0,5; 1; 2; 3; 5; 10; 20; 30; 60 e 120 minutos. Com isso foi obtida a curva de concentração dos metais em função do tempo, a fim de se avaliar o tempo de equilíbrio. A quantidade removida foi obtida pela análise por Espectrofotometria de Absorção Atômica das concentrações iniciais e finais.

A Figura 09 ilustra o sistema utilizado para realização dos testes cinéticos, composto por um béquer de 2000 mL com uma adaptação para retirada das amostras em vários tempos, um agitador magnético e um medidor de pH para garantir que o pH permanecesse em 4,5.



FIGURA 09 – Sistema Utilizado para Realização dos Testes Cinéticos.

# RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente capítulo tem como finalidade a apresentação dos resultados de determinações das características físico-químicas da zeólita natural Estilbita para sua utilização em processos de troca iônica, dos planejamentos experimentais, bem como os resultados obtidos nos ensaios de troca iônica de soluções aquosas dos metais níquel e zinco realizados em contatos individuais e em soluções bi-componente. Modelos matemáticos do tipo troca iônica foram elaborados e confrontados com os dados experimentais cinéticos e de equilíbrio, tendo em vista suas validações.

### 4.1. Separação das Amostras da Zeólita por Granulometria

Resultante da classificação da zeólita Estilbita em peneiras foram obtidas seis faixas granulométricas, para as quais foram calculados os diâmetros médios das partículas através da média aritmética dos valores limites de cada faixa obtida.

A Tabela 08 mostra os resultados da classificação granulométrica de uma amostra de 500g de zeólita, na qual  $\bar{d}_p$  é o diâmetro médio das partículas nas peneiras onde o material ficou retido,  $m_s$  é a sua quantidade e  $X_i$  é o percentual de sólido obtido para cada faixa.

TABELA 08 – Resultados da Classificação Granulométrica da Zeólita Estilbita.

Faixa (mesh)	$X_i$ (%)	$m_s$ (g)	$\bar{d}_p$ (mm)
35-48	29,27	146,37	0,358
48-65	12,31	61,54	0,252
65-100	27,49	137,46	0,219
100-150	15,24	76,2	0,126
150-200	6,67	33,37	0,089
>200	7,43	37,17	0,063

Como mostra a tabela acima, a maior quantidade de material encontra-se nas faixas 35 – 48 mesh, 65 – 100 mesh e 100 – 150 mesh. Buscando-se uma melhor relação entre a quantidade de material retido em uma peneira e o tamanho da partícula, optou-se por 35 – 48 mesh e 100 – 150 mesh para realização do planejamento experimental, em virtude de ambas apresentarem uma quantidade significativa de material retido e uma maior diferença entre o tamanho das partículas.

## 4.2. Caracterização das Amostras da Zeólita

### 4.2.1. Análises Químicas

Uma vez determinada a granulometria a ser estudada as amostras de Estilbita foram caracterizadas quimicamente, através de análises de espectrofotometria de absorção atômica, perda ao rubro, resíduo insolúvel, determinação do teor dos óxidos de



cálcio, magnésio, alumínio, ferro e manganês. A Tabela 09 apresenta os resultados obtidos nessas análises.

TABELA 09 – Composição Química das Amostras de Estilbita Escolhidas.

Componentes	AMOSTRA		
	Resultados para Análise Química		
	35 – 48 #	100 – 150 #	Teórica *
SiO <sub>2</sub>	90,74	75,90	54,58
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,26	11,35	17,81
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,84	1,17	ND
MgO	0,24	1,00	ND
CaO	2,38	2,80	7,83
Na <sub>2</sub> O	0,06	0,27	2,17
K <sub>2</sub> O	2,26	1,62	ND
H <sub>2</sub> O	1,58	6,00	17,61
MnO	0,03	0,03	ND
Total	101,36	100,11	100,00
Si/Al	24,51	5,96	3,06

ND – Não detectado, \* (RYKL & PECHAR, 1984).

Diante dos resultados encontrados, observa-se que à medida que a fração diminui, a composição química da zeólita se aproxima dos valores teóricos, ou seja, a faixa granulométrica de 100 – 150 mesh indica que a amostra apresenta uma maior quantidade de zeólita Estilbita. Verificou-se que quanto menor o diâmetro da partícula menor a razão Si/Al, isto significa que a quantidade de alumínio aumenta na rede cristalina, visto que a carga negativa do  $AlO_2^-$  é compensada por uma maior quantidade de sódio presente na amostra. Observa-se que o valor da razão Si/Al (5,96) encontrado na amostra de granulometria de 100 – 150 mesh foi maior que o valor encontrado (3,95) por RYKL & PECHAR (1984) para zeólita Estilbita proveniente da Checoslováquia na

faixa granulométrica menor que 200 mesh, pois além da granulometria ser menor, ainda podem existir impurezas devido a zeólita Estilbita ser natural.

#### 4.2.2. Difração de Raios-X

Para identificação mineralógica da zeólita presente na amostra foi realizada difração de raios-X pelo método do pó e os difratogramas encontram-se representados nas Figuras 10 e 11.

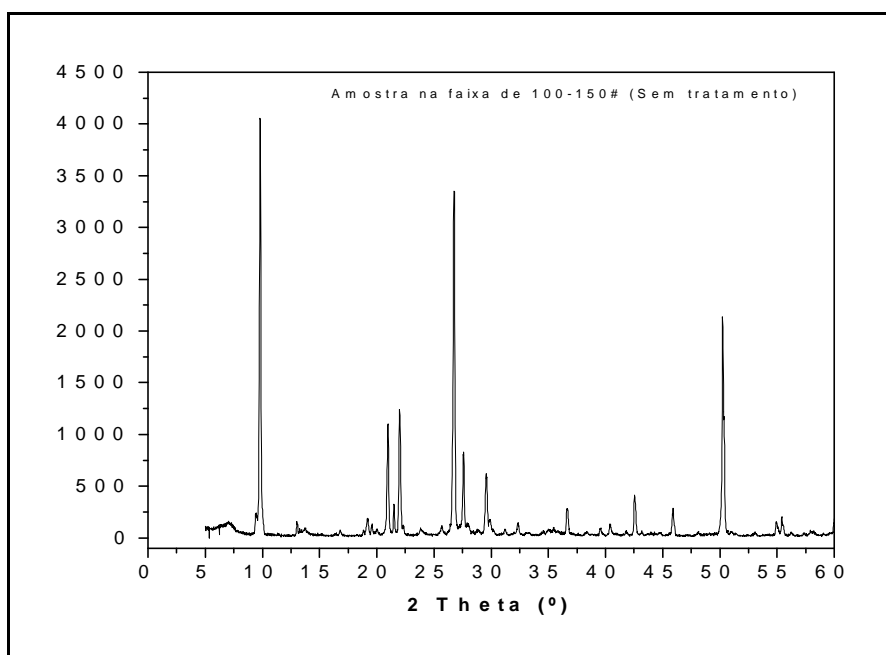


FIGURA 10 – Difratograma para Amostra de Zeólita Estilbita Natural.

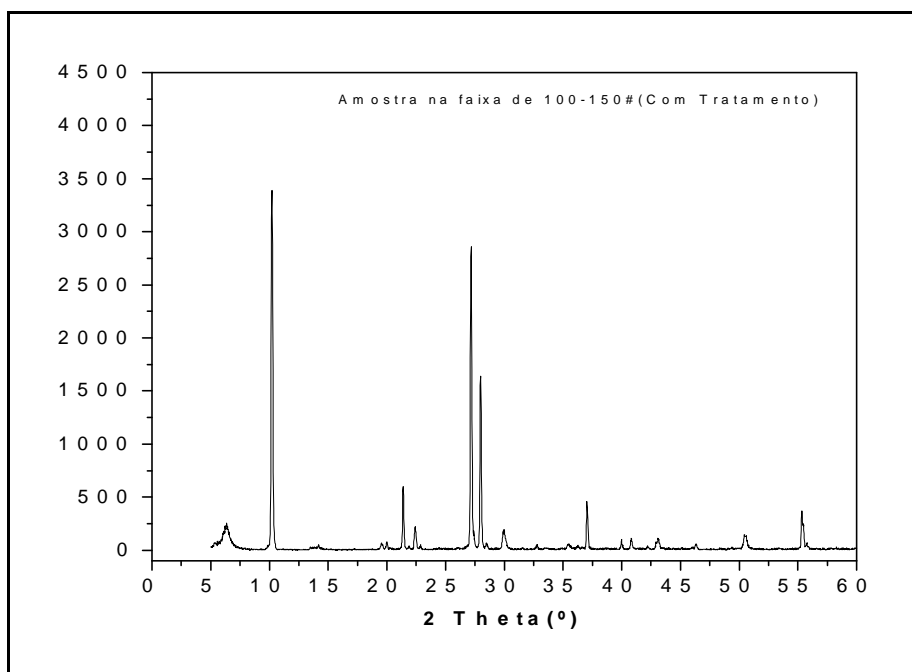


FIGURA 11 – Difratograma para Amostra de Zeólita Estilbita após o Tratamento.

Observa-se nas Figuras 10 e 11 os picos característicos da zeólita do tipo Estilbita em  $2\theta = 10^\circ$  e  $27^\circ$ . Após o pré-tratamento da zeólita com NaCl 2M a intensidade destes picos diminuiu sem haver modificação de suas posições comprovando que o material não sofreu alteração na sua estrutura. A diminuição desta intensidade não foi quantificada por não se ter um padrão de alta pureza do próprio material, devido às amostras de zeólita Estilbita serem originadas de fendas de rochas basálticas.

HAMELMANN et al. (1998) usando a técnica de raios-X mostraram a composição mineralógica para esta amostra proveniente da região do Parnaíba, entre o Maranhão e o Tocantins, contendo 18 % de zeólita Estilbita com impurezas estimadas de quartzo (65%), argilas do grupo das esmectitas (7%), feldspatos (5%), ilmenita (3%) e calcita (2%).

### 4.2.3. Caracterização Textural

A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos para porosidade, massa específica e área superficial da zeólita Estilbita na granulometria de 100-150 mesh.

TABELA 10 – Características Texturais da Zeólita Estilbita

Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	226,80
Porosidade (%)	61,62
Massa Específica (g/cm <sup>3</sup> )	2,52

Observa-se que a zeólita Estilbita possui uma elevada porosidade, o que confirma o seu uso como um material utilizado para processos de troca iônica.

### 4.3. Pré-Tratamento da Zeólita Estilbita

Após o pré-tratamento o filtrado foi analisado por absorção atômica obtendo-se uma concentração de sódio de 0,94% retido na zeólita.

### 4.4. Planejamento Experimental

#### 4.4.1. Planejamento Experimental para o Zinco

Objetivando-se identificar condições otimizadas de pH, granulometria e pré-tratamento para a realização dos processos de troca iônica metal-zeólita, foram efetuadas previsões segundo um planejamento do tipo fatorial 2<sup>3</sup> com duplicata.

Os resultados obtidos no planejamento fatorial  $2^3$  para o sistema de remoção de zinco em efluentes sintéticos utilizando-se zeólita natural Estilbita estão apresentados na Tabela 11.

TABELA 11 – Resultados obtidos pelo Planejamento Fatorial  $2^3$  para o Zinco.

Ensaio	1	2	3	% Remoção de $Zn^{2+}$		Média	Desvio
1	-	-	-	7,20	7,00	7,10	0,14
2	+	-	-	41,30	42,00	41,65	0,49
3	-	+	-	19,80	20,60	20,20	0,56
4	+	+	-	51,10	50,40	50,75	0,49
5	-	-	+	6,00	5,50	5,75	0,35
6	+	-	+	13,60	13,90	13,75	0,21
7	-	+	+	8,00	8,30	8,15	0,21
8	+	+	+	6,00	5,00	5,50	0,71

A partir dos resultados acima, foi possível calcular os efeitos principais e de interação das variáveis estudadas sobre a resposta e determinar quais os efeitos foram estatisticamente significativos, os quais estão apresentados na Tabela 12.

TABELA 12 – Estimativa dos Efeitos Principais e de Interação para o Zinco

	<b>Estimativa ± erro padrão</b>
Média global	19,11 ± 0,11
Efeitos principais	
pH	17,61 ± 0,22
Pré-Tratamento	4,09 ± 0,22
Granulometria	-21,64 ± 0,22
Efeito de interação dos fatores	
pH x Pré-Tratamento	-3,66 ± 0,22
pH x Granulometria	-14,94 ± 0,22
Pré-Tratamento x Granulometria	-7,01 ± 0,22
pH x Pré-Tratamento x Granulometria	-1,66 ± 0,22
t x s	0,51

No nível de 95% de confiança o valor de t para 8 graus de liberdade é de 2,306. Logo, considera-se estatisticamente significativo um efeito cujo valor absoluto exceda  $(2,306 \times 0,22) = 0,51$ . Com isso, analisando a Tabela 12 verifica-se que todos os efeitos foram estatisticamente significativos, sendo mais relevantes os efeitos de pH e granulometria.

Para uma melhor análise foi usado o modelo de cubo, no qual os efeitos são apresentados de forma mais clara, assim como mostra a Figura 12.

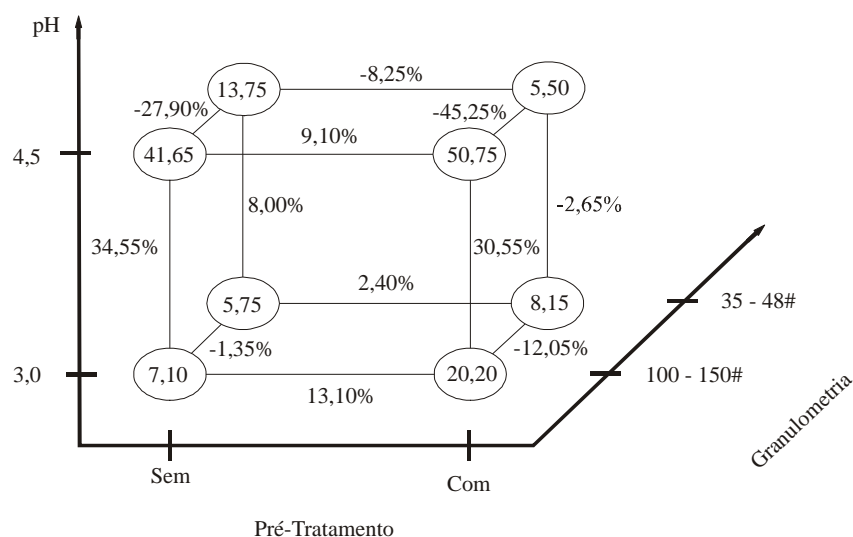


FIGURA 12 – Apresentação dos Resultados do Planejamento Experimental em Modelo de Cubo, para o Zinco.

Através da análise do cubo, nota-se que o efeito do pH quando se passa do nível (-) para o nível (+) aumenta a remoção do zinco em média 34,55% estando o pré-tratamento e a granulometria no nível (-) e para o pré-tratamento no nível (+) e a granulometria no nível (-) favorece a remoção em média 30,55%.

O efeito do pré-tratamento quando sai do nível (-) para o nível (+) aumenta a remoção em média 13,10% estando o pH e a granulometria no nível (-).

Analisando a granulometria observa-se que quando se passa do nível (-) para o nível (+) há uma redução na remoção em média de 27,90% quando o pH está no nível (+) e o pré-tratamento no nível (-) e para o pH e o pré-tratamento no nível (+) ocorre uma redução ainda maior na remoção, em média 45,25%. Com isso, nessa faixa de trabalho, tem-se que as melhores condições para uma maior remoção de zinco são: pH=4,5, com pré-tratamento e com granulometria de 100 – 150 mesh.

#### 4.4.2. Planejamento Experimental para o Níquel

Os resultados obtidos no planejamento fatorial  $2^2$ , com duplicata, para o sistema de remoção de níquel em efluentes sintéticos utilizando-se zeólita natural Estilbita estão apresentados na Tabela 13.

TABELA 13 – Resultados Obtidos no Planejamento Fatorial  $2^2$  para o Níquel

Ensaio	1	2	% Remoção de		Média	Desvio
			Ni <sup>2+</sup>			
1	-	-	2,40	2,00	2,20	0,28
2	+	-	8,33	9,60	8,96	0,90
3	-	+	21,98	22,06	22,02	0,06
4	+	+	35,85	36,53	36,19	0,48

A partir dos resultados acima, foi possível calcular os efeitos principais e de interação das variáveis estudadas sobre a resposta e determinar quais os efeitos foram estatisticamente significativos, os quais estão apresentados na Tabela 14.



TABELA 14 – Estimativa dos Efeitos Principais e de Interação para o Níquel.

	<b>Estimativa ± erro padrão</b>
Média global	17,34 ± 0,19
Efeitos principais	
Pré-Tratamento	10,46 ± 0,38
PH	23,52 ± 0,38
Efeito de interação dos fatores	
Pré-Tratamento x pH	3,70 ± 0,38
t x s	1,05

No nível de 95% de confiança o valor de t para 4 graus de liberdade é de 2,776. Logo, considera-se estatisticamente significativo um efeito cujo valor absoluto exceda  $(2,776 \times 0,38) = 1,05$ . Com isso, analisando a Tabela 14 verifica-se que todos os efeitos são estatisticamente significativos, sendo mais relevante o efeito de pH.

Para uma melhor análise foi usado o modelo quadrado, no qual os efeitos são apresentados de forma mais clara, como mostra a Figura 13.

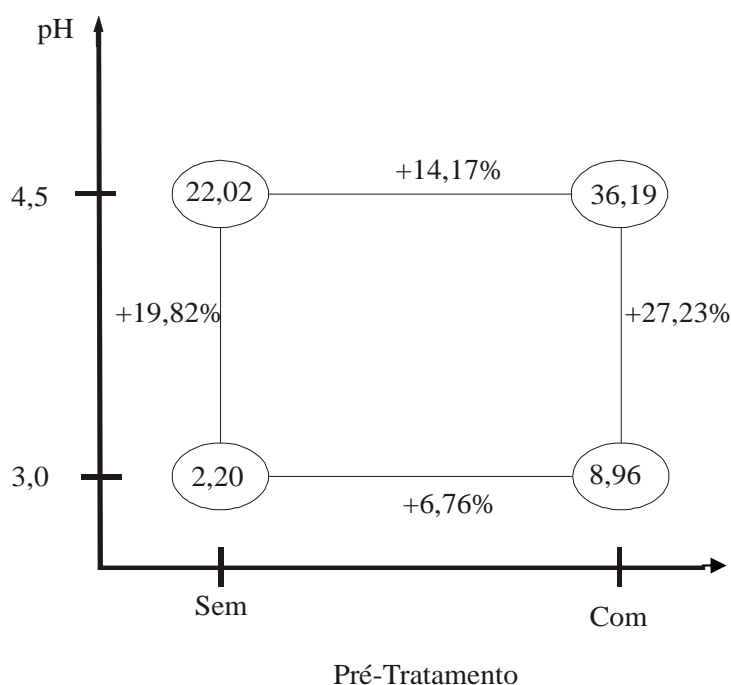


FIGURA 13 – Apresentação dos Resultados do Planejamento Experimental em Modelo Quadrado, para o Níquel.

Através de uma análise do quadrado, nota-se que o efeito do pH quando se passa do nível (-) para o nível (+) aumenta a remoção do níquel em média 19,82% estando o pré-tratamento no nível (-) e para o pré-tratamento no nível (+) favorece a remoção em média 27,23%.

O efeito do pré-tratamento quando sai do nível (-) para o nível (+) aumenta a remoção em média 6,76 estando o pH no nível (-) e para o pH no nível (+) favorece a remoção em média 14,17%.

Com isso, nessa faixa de trabalho, tem-se que as melhores condições para uma maior remoção de níquel são: pH = 4,5 e com pré-tratamento da zeólita Estilbita.

SIQUEIRA (2001) realizou um planejamento experimental  $2^3$  para verificar as melhores condições de remoção para o  $Pb^{2+}$ , utilizando a zeólita natural Estilbita e observou que a  $pH = 4,5$ , granulometria na faixa de 100-150 mesh e zeólita com pré-tratamento a remoção do metal chegou até 95%.

#### 4.5. Isotermas de Equilíbrio de Troca Iônica para Sistemas Monocomponentes

##### (M/NaZ)

Na direção da efetivação do processo de remoção de metais das soluções aquosas por troca iônica com a zeólita Estilbita, foram estabelecidas condições de equilíbrio caracterizadas pelas correspondentes concentrações de  $Ni^{2+}$  ou  $Zn^{2+}$  nas soluções.

##### 4.5.1. Isoterma de Equilíbrio de Troca Iônica Níquel/NaZ

Diferentes concentrações iniciais entre  $0,97 \text{ mEq}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $8,78 \text{ mEq}\cdot\text{L}^{-1}$  de níquel foram utilizadas com massas iguais de Estilbita, obtendo-se concentrações finais de equilíbrio na fase líquida.

Aplicando-se os resultados dos experimentos obtidos (Tabela 15) para as isotermas experimentais à equação (14) foram obtidos os valores da constante de equilíbrio " $K_{eq}$ " e da quantidade máxima de retenção do metal " $Q_{max}$ ", listados na Tabela 16, a partir do ajuste linear para isoterma de equilíbrio de troca iônica do níquel (Apêndice 1).

TABELA 15 – Valores Experimentais para Isoterma de Equilíbrio de Troca Iônica do Níquel/NaZ.  
Condições: T = 27°C; pH = 4,5; C<sub>NaZ</sub> = 0,94 mEq·L<sup>-1</sup>.

$C_0$ (mEq·L <sup>-1</sup> )	$C_{eq}$ (mEq·L <sup>-1</sup> )	$q_{eq}$ (mEq·g <sup>-1</sup> )
0,97	0,17	0,16
2,34	1,13	0,24
4,57	2,95	0,32
6,74	5,36	0,27
8,78	7,25	0,31

TABELA 16 – Parâmetros das Isotermas de Equilíbrio de Troca Iônica, Utilizando Zeólita Natural Estilbita e Solução de Níquel a pH=4,5.

$K_{eq}$ (mEq·L <sup>-1</sup> )	$Q_{max}$ (mEq·g <sup>-1</sup> )
12,93	0,34

A Figura 14 mostra a isoterma de equilíbrio para o níquel a partir dos dados experimentais.

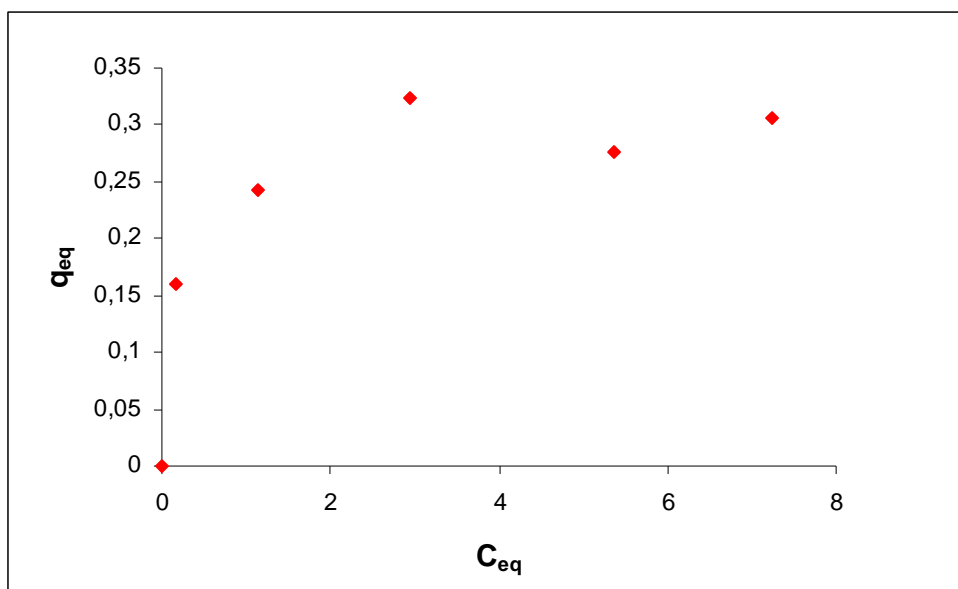


FIGURA 14 – Isoterma de Equilíbrio de Troca Iônica

(Sistema:  $Ni(NO_3)_2$ /Estilbita).Condições:  $T = 27^\circ C$ ;  $pH = 4,5$ ;  $C_{NaZ} = 0,94 \text{ mEq}\cdot L^{-1}$ .

Observa-se na Figura 14 que a concentração máxima de níquel na fase sólida foi de  $q_{eq} = 0,34 \text{ mEq}\cdot g^{-1}$  e que com a concentração de níquel na fase líquida ( $C_{eq}$ ) de  $0,16 \text{ mEq}\cdot g^{-1}$  obteve-se o maior percentual de remoção de níquel, chegando a 82,47% e o menor 17,42% foi obtido com uma concentração ( $q_{eq}$ ) de  $0,31 \text{ mEq}\cdot g^{-1}$ .

Com base nos valores dos parâmetros encontrados são confrontadas previsões do modelo e resultados obtidos das isotermas de equilíbrio de troca iônica experimentais, os quais estão apresentados na Figura 15, segundo a equação (13).

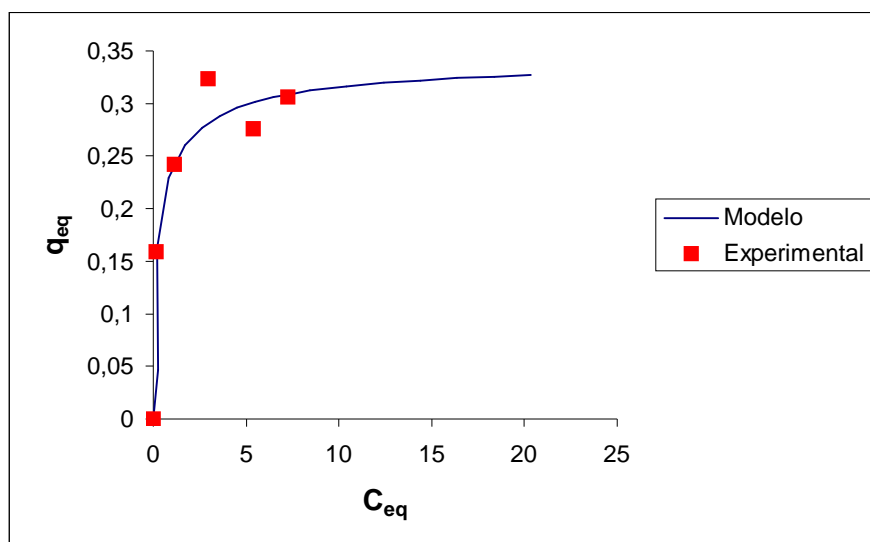


FIGURA 15 – Isoterma de Equilíbrio de Troca Iônica Experimental Confrontada com a Isoterma Obtida pelo Modelo (Sistema:  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{Estilbita}$ ). Condições:  $T = 27^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH} = 4,5$ ;  $C_{\text{NaZ}} = 0,94 \text{ mEq}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Observa-se na Figura 15 que os valores experimentais se ajustam satisfatoriamente aos valores previstos por um modelo desenvolvido para a isoterma de troca iônica. Fazendo-se uma analogia com a isoterma de Langmuir, verifica-se que o comportamento da mesma é de uma isoterma favorável, isto é, no equilíbrio tem-se uma maior concentração do metal na fase sólida em relação à fase líquida, isso também é verificado pelo valor da constante de equilíbrio ( $K_{eq} = 12,93 \text{ mEq}\cdot\text{L}^{-1}$ ) maior que 1.

#### 4.5.2. Isoterma de Equilíbrio de Troca Iônica Zinco/NaZ

Soluções de concentrações iniciais de zinco entre  $1,07 \text{ mEq}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $22,09 \text{ mEq}\cdot\text{L}^{-1}$  foram mantidas em contato com massas iguais de Estilbita, obtendo-se condições finais de equilíbrio.

Aplicando-se os resultados dos experimentos obtidos (Tabela 17) para as isotermas experimentais à (equação 20) foram obtidos os valores da constante de equilíbrio “ $K_{eq}$ ” e da quantidade máxima de retenção do metal “ $Q_{max}$ ”, listados na Tabela 18, a partir do ajuste linear para isoterma de equilíbrio de troca iônica do zinco (Apêndice 2).

TABELA 17 – Valores Experimentais para as Isotermas de Equilíbrio de Troca Iônica do Zinco.  
Condições: T = 27°C; pH = 4,5;  $C_{NaZ} = 0,94 \text{ mEq}\cdot\text{L}^{-1}$ .

$C_0 \text{ (mEq}\cdot\text{L}^{-1})$	$C_{eq} \text{ (mEq}\cdot\text{L}^{-1})$	$q_{eq} \text{ (mEq}\cdot\text{g}^{-1})$
1,07	0,21	0,17
1,11	0,25	0,17
1,59	0,50	0,22
2,29	1,08	0,24
4,80	3,15	0,33
6,68	5,03	0,33
8,60	6,88	0,34
22,09	20,31	0,35

TABELA 18 – Parâmetros das Isotermas de Equilíbrio de Troca Iônica, Utilizando Zeólita Natural Estilbita e Solução de Zinco.

pH	$K_{eq} \text{ (mEq}\cdot\text{L}^{-1})$	$Q_{max} \text{ (mEq}\cdot\text{g}^{-1})$
4,5	9,78	0,40

A Figura 16 mostra a isoterma de equilíbrio para o zinco a partir dos dados experimentais.

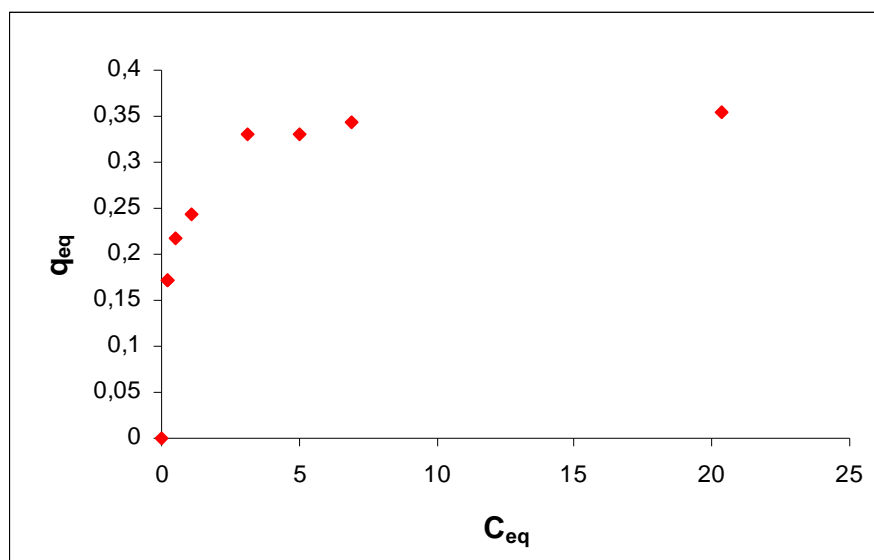


FIGURA 16 – Isoterma de Equilíbrio de Troca Iônica

(Sistema:  $Zn(NO_3)_2$ /Estilbita).

Condições:  $T = 27^\circ C$ ;  $pH = 4,5$ ;  $C_{NaZ} = 0,94 \text{ mEq}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Observa-se na Figura 16 que a concentração máxima de zinco na fase sólida (zeólita) foi de aproximadamente  $q_{eq} = 0,40 \text{ mEq}\cdot\text{g}^{-1}$  e com a concentração de zinco na fase líquida ( $C_{eq}$ ) de  $0,17 \text{ mEq}\cdot\text{g}^{-1}$  obteve-se o maior percentual de remoção de zinco, chegando a 79,44% e o menor 8,01% foi obtido na concentração  $q_{eq} = 0,35 \text{ mEq}\cdot\text{g}^{-1}$ .

Com base nos valores desses parâmetros são confrontadas previsões do modelo e resultados obtidos das isotermas de equilíbrio de troca iônica experimentais, os quais estão apresentados na Figura 17, segundo a equação (13).



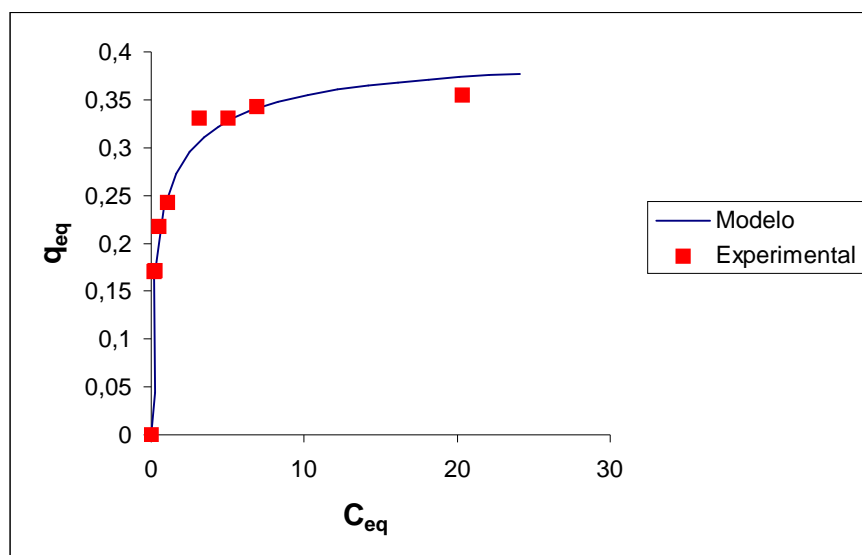


FIGURA 17 – Isotherma de Equilíbrio de Troca Iônica Experimental Confrontada com a Isotherma Obtida pelo Modelo (Sistema:  $Zn(NO_3)_2$ /Estilbita).  
Condições:  $T = 27^\circ C$ ;  $pH = 4,5$ ;  $C_{NaZ} = 0,94 \text{ mEq}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Observa-se na Figura 17 que os valores experimentais se ajustam satisfatoriamente aos valores previstos por um modelo desenvolvido para a isoterma de troca iônica. De modo análogo ao adotado para o níquel, fazendo-se uma analogia com a isoterma de Langmuir, verifica-se que o comportamento da mesma também é de uma isoterma favorável, isso também foi comprovado pelo valor da constante de equilíbrio ( $K_{eq} = 9,78 \text{ mEq}\cdot\text{L}^{-1}$ ) maior que 1.

### 4.5.3. Comparativo entre as Isotermas de Equilíbrio de Troca Iônica do Níquel e do Zinco

Com a finalidade de comparar as condições de equilíbrio dos metais foram traçadas as isotermas de equilíbrio para o zinco e o níquel, as quais estão representadas na Figura 18.

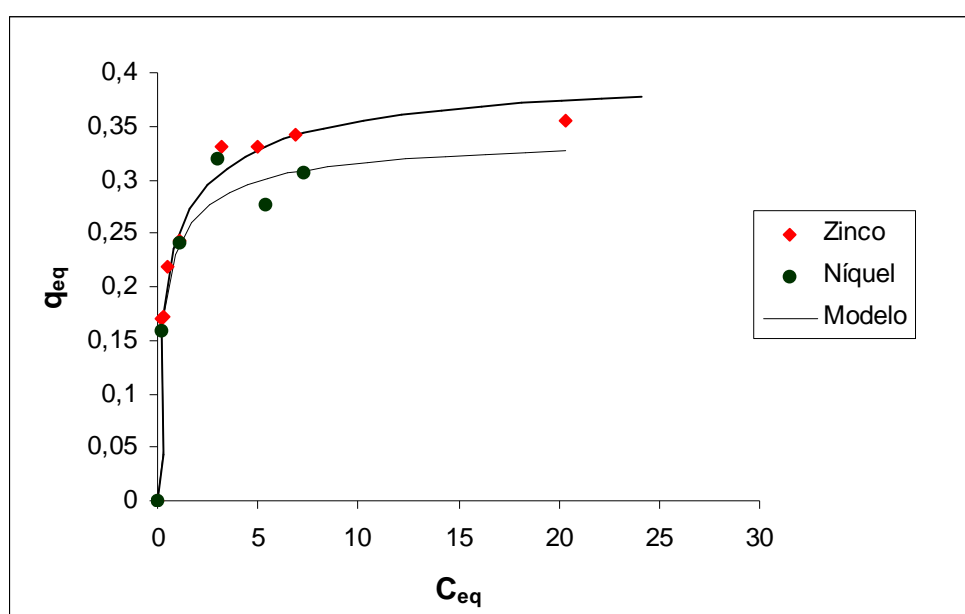


FIGURA 18 – Comparativo entre as Isotermas de Equilíbrio de Troca Iônica do Níquel e do Zinco.

Condições:  $T = 27^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{pH} = 4,5$ ;  $C_{\text{NaZ}} = 0,94 \text{ mEq}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Fazendo-se uma análise da Figura 18, nota-se que a zeólita Estilbita é mais seletiva para o zinco em relação ao níquel e esse fato, possivelmente acontece devido ao tamanho do raio iônico dos metais, pois entre cátions de mesma valência a seletividade aumenta com o raio iônico, pois quanto maior for o volume do íon, mais fraco é o seu campo elétrico na solução. Segundo os valores das constantes de equilíbrio de troca iônica dos dois metais, há identificação de maior favorecimento à troca do zinco.

É possível que devido a um maior volume do íon  $Zn^{2+}$  se consiga uma troca máxima mais elevada para este. Portanto, sendo o raio iônico do zinco igual a 0,74 Å e do níquel igual a 0,69 Å, a zeólita Estilbita é mais seletiva para o zinco, confirmando os resultados obtidos.

Comparando os valores das constantes de equilíbrio, verifica-se que para o zinco foi obtido um valor de  $K_{eq} = 9,78 \text{ mEq}\cdot\text{L}^{-1}$  e para o níquel de  $K_{eq} = 12,93 \text{ mEq}\cdot\text{L}^{-1}$ . Quanto à capacidade máxima de troca experimental tem-se valores aproximados,  $Q_{max} = 0,40 \text{ mEq}\cdot\text{g}^{-1}$  para o zinco e  $Q_{max} = 0,34 \text{ mEq}\cdot\text{g}^{-1}$ , mostrando que a zeólita Estilbita tem uma capacidade máxima de troca muito semelhante para os dois metais.

SIQUEIRA (2001) obteve uma capacidade máxima de troca de  $Q_{max} = 0,692 \text{ mEq}\cdot\text{g}^{-1}$  para zeólita Estilbita em relação ao chumbo e COSTA (2002) obteve um valor de  $Q_{max} = 1,0737 \text{ mEq}\cdot\text{g}^{-1}$ , confirmando que essa zeólita apresenta uma maior seletividade para o chumbo em relação ao zinco e ao níquel.

#### 4.6. Cinética de Remoção para Monocomponentes

O estudo cinético para o processo de remoção do níquel e do zinco pela zeólita Estilbita em banho finito foi avaliado e representado pelos dados experimentais apresentados nas Tabelas 19 e 20, respectivamente.

TABELA 19 – Dados Experimentais Obtidos na Cinética de Remoção do Níquel por Troca Iônica.  
Condições:  $T = 27^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{pH} = 4,5$ ;  $C^0_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2} = 3,82 \text{ mEq}\cdot\text{L}^{-1}$  ;  
 $M_Z = 1 \text{ g}$ .

Tempo (min)	$C \text{ (mEq}\cdot\text{L}^{-1})$
0	3,82
0,60	3,32
1,20	2,81
1,80	2,74
3,00	2,53

A partir dos dados da Tabela 19 foi obtida a representação da cinética de remoção do níquel apresentada na Figura 19.

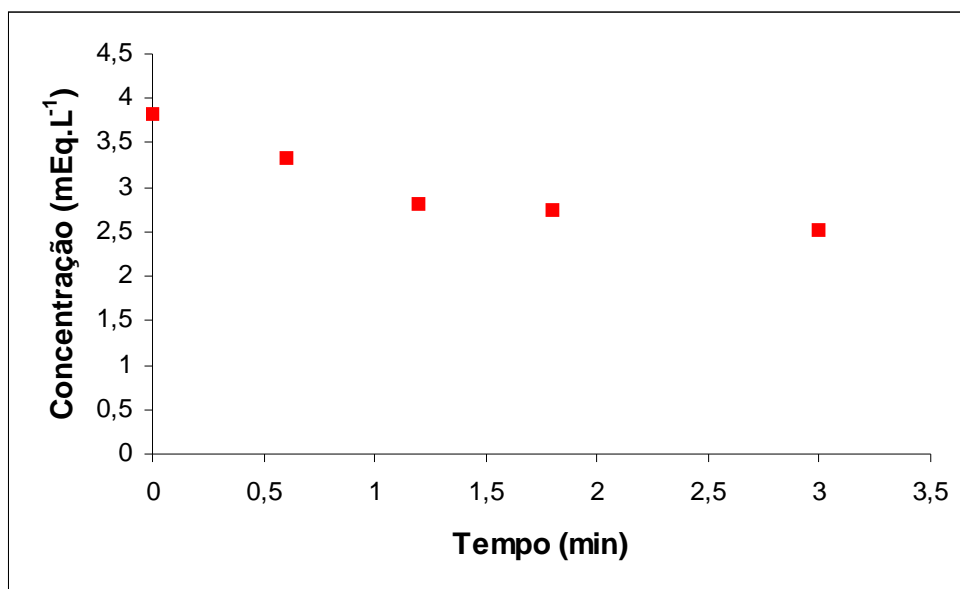


FIGURA 19 – Cinética de Remoção do Níquel por Troca Iônica.

Condições:  $T = 27^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{pH} = 4,5$ ;  $C_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2}^0 = 3,82 \text{ mEq.L}^{-1}$ ;

$m_{\text{NaZ}} = 1 \text{ g}$ .

Observa-se na Figura 19 que o equilíbrio foi atingido rapidamente, aproximadamente em 2 minutos com um percentual de remoção do metal de 28,27%.

SIQUEIRA (2001) estudou a remoção de chumbo através da zeólita Estilbita e verificou que o sistema entrava em equilíbrio aproximadamente em 30 minutos. Essa rapidez para que o equilíbrio seja atingido, provavelmente deve-se ao fato da zeólita Estilbita possuir canais abertos e maiores que os raios iônicos do chumbo e do níquel.

A Tabela 20 mostra os resultados obtidos através da cinética em sistema de banho finito com uma solução de nitrato de zinco com zeólita.

TABELA 20 – Dados Experimentais Obtidos na Cinética de Remoção do Zinco por Troca Iônica.

Condições:  $T = 27^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{pH} = 4,5$ ;  $C_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2}^0 = 3,06 \text{ mEq}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $M_Z = 1 \text{ g}$ .

Tempo (min)	$C \text{ (mEq}\cdot\text{L}^{-1})$
0	3,06
0,48	2,69
1,02	2,03
1,98	1,85
4,80	1,31
10,00	1,30
20,00	1,31

A partir dos dados da Tabela 20 foi obtida a representação da cinética de remoção do zinco apresentada na Figura 20.

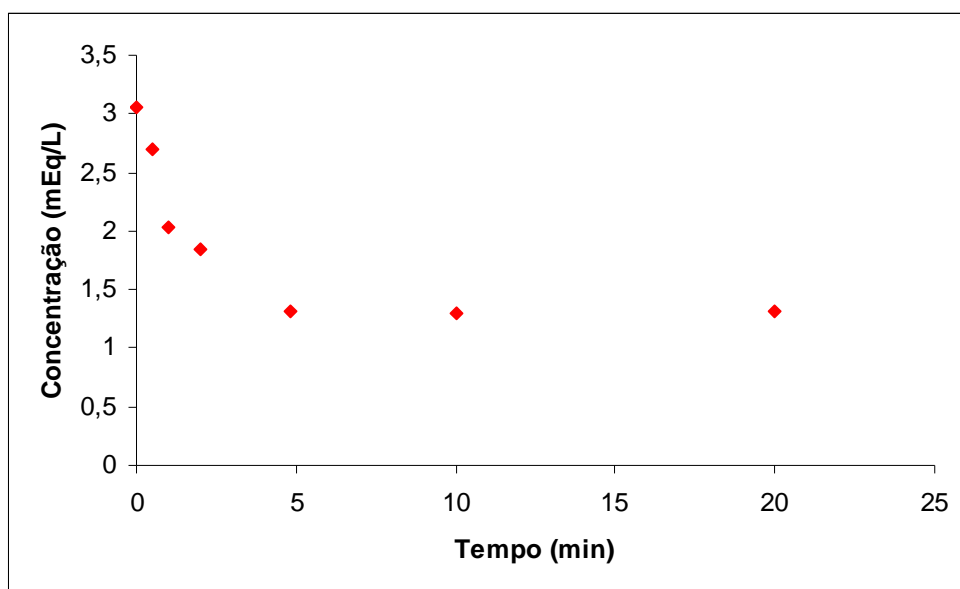


FIGURA 20 – Cinética de Remoção do Zinco por Troca Iônica.

Condições:  $T = 27^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{pH} = 4,5$ ;  $C_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2}^0 = 3,82 \text{ mEq}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $M_Z = 1 \text{ g}$ .

Observa-se na Figura 20 que o equilíbrio foi atingido aproximadamente em 5 minutos com um percentual de remoção do metal de 57,19%.

#### **4.7. Modelagem Cinética da Remoção por Troca Iônica para Monocomponentes**

##### **Metálicos**

Através dos modelos desenvolvidos no Capítulo 2 foi possível prever o comportamento do processo, comparando-se os resultados experimentais com os obtidos pelo modelo baseado na cinética de troca iônica entre os metais zinco e níquel com o sódio existente na zeólita.

Para resolução da equação (18) foi utilizado o método de Runge-Kutta de quarta ordem, procedendo-se a estimação dos parâmetros e confrontando-se a solução obtida aos dados experimentais, associando-se uma otimização através da sub-rotina BOX, método do Complexo de BOX (BOX, 1965).

##### **4.7.1 Modelagem da Cinética de Remoção do Níquel por Troca Iônica**

A cinética foi realizada em sistema de banho finito com uma concentração inicial de níquel de  $C_0 = 3,82 \text{ mEq}\cdot\text{L}^{-1}$ . A Figura 21 mostra os resultados experimentais confrontados com os resultados obtidos pelo modelo cinético (Equação 18) para remoção de níquel por troca iônica.

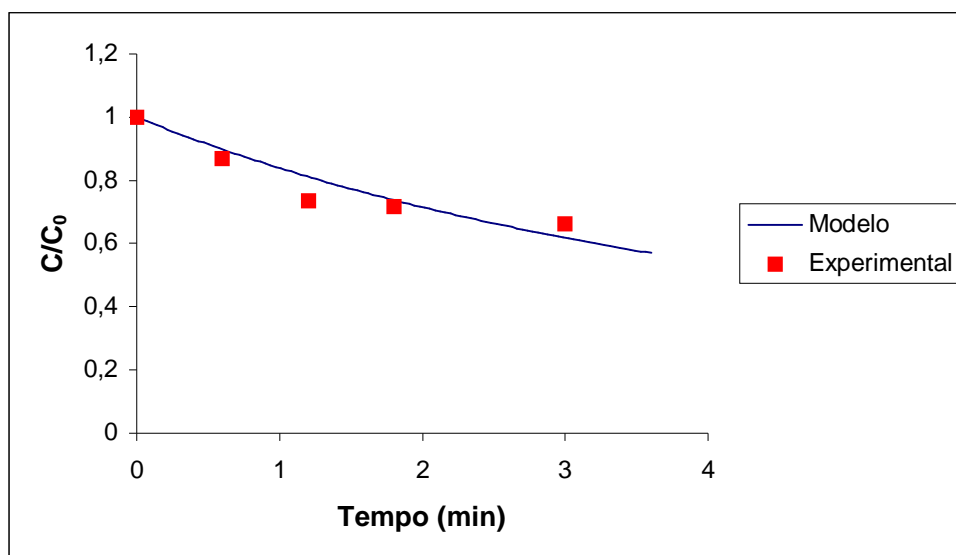


FIGURA 21 – Evolução da Cinética de Remoção do Níquel por Troca Iônica.

Condições:  $T = 27^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{pH} = 4,5$ ;  $C_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2}^0 = 3,82 \text{ mEq}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $M_Z = 1 \text{ g}$ .

Analisando a Figura 21, verifica-se que os dados experimentais ajustam-se ao modelo desenvolvido com um desvio médio relativo de 4,66%. Os valores das constantes cinéticas foram obtidos através do método do Complexo de BOX aplicado à equação (18), esses valores estão apresentados na Tabela 21.

TABELA 21 – Valores das Constantes Obtidas a partir da Cinética de Remoção do Níquel pela Zeólita Estilbita.

n	m	$k_1 (\text{L}\cdot\text{mEq}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$	$k_{-1} (\text{L}^2\cdot\text{mEq}^{-2}\cdot\text{h}^{-1})$
1	2	3,26	0,25

#### 4.7.2 Modelagem Cinética de Remoção do Zinco por Troca Iônica

A cinética foi realizada em sistema de banho finito com uma concentração inicial de zinco de  $C_0 = 3,06 \text{ mEq}\cdot\text{L}^{-1}$ . A Figura 22 mostra os resultados experimentais



confrontados com os resultados obtidos pelo modelo cinético (Equação 18) para remoção de zinco por troca iônica.

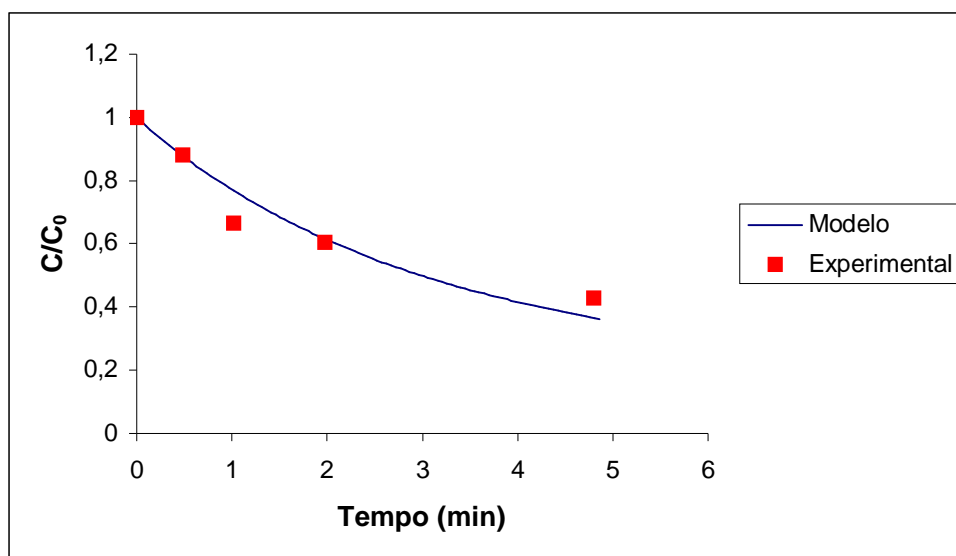


FIGURA 22 – Evolução da Cinética de Remoção do Zinco por Troca Iônica.

Condições:  $T = 27^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{pH} = 4,5$ ;  $C_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2}^0 = 3,82 \text{ mEq}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $M_Z = 1 \text{ g}$ .

Analisando a Figura 22, verifica-se que os dados experimentais ajustam-se ao modelo desenvolvido com um desvio médio relativo de 6,24%. Os valores das constantes cinéticas foram obtidos através do método do Complexo de BOX aplicada do à equação (18), esses valores estão apresentados na Tabela 22.

TABELA 22 – Valores das Constantes Cinéticas para a Cinética de Remoção do Zinco pela Zeólita Estilbita.

<b>n</b>	<b>m</b>	<b><math>k_1 (\text{L}\cdot\text{mEq}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})</math></b>	<b><math>k_{-1} (\text{L}^2\cdot\text{mEq}^{-2}\cdot\text{h}^{-1})</math></b>
1	2	4,15	0,42

### 4.7.3. Comparativo entre as Cinéticas de Remoção do Níquel e do Zinco

Para se ter uma melhor avaliação do processo de remoção através da troca iônica, fez-se uma comparação da remoção entre o níquel e o zinco em relação ao sódio da zeólita. A Figura 23 mostra uma comparação entre a cinética de remoção do níquel e a do zinco.

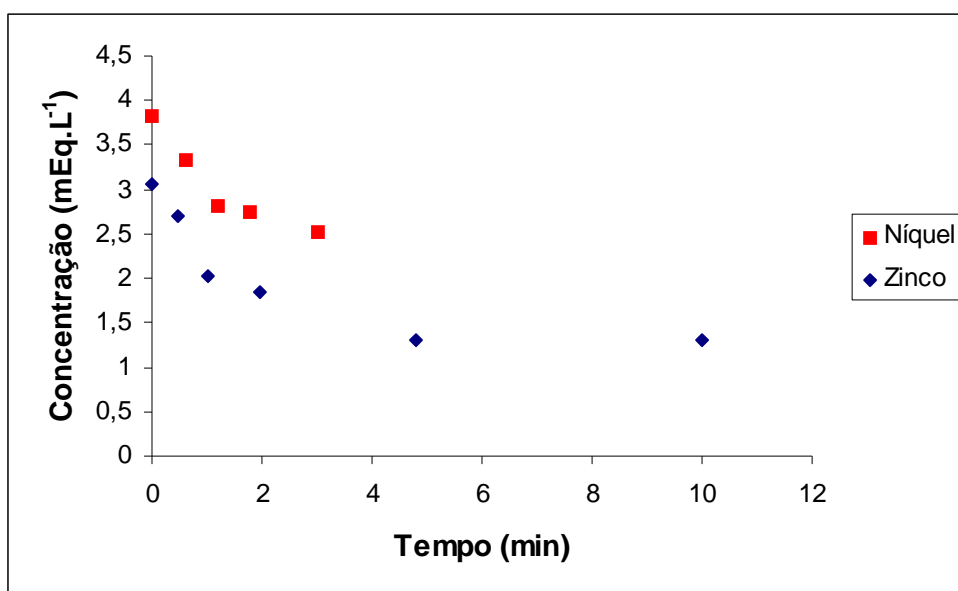


FIGURA 23 – Comparativo entre a Cinética de Remoção do Níquel e do Zinco.

Condições:  $T = 27^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{pH} = 4,5$ ;  $C_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2}^0 = 3,82 \text{ mEq}\cdot\text{L}^{-1}$ ;

$C_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2}^0 = 3,06 \text{ mEq}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $M_Z = 1 \text{ g}$ .

Comparando as cinéticas do níquel e do zinco, nota-se que o níquel atinge o equilíbrio um pouco antes que o zinco. Tal fato, provavelmente aconteceu devido à ocorrência de maiores resistências ao acesso dos íons  $\text{Zn}^{2+}$  aos sítios internos de troca da zeólita. Efeitos difusivos são relativamente mais rápidos para os íons de  $\text{Ni}^{2+}$ , possivelmente em razão de seus menores volumes. O zinco apresentou um maior percentual de remoção (57,19%) enquanto que o do níquel foi de apenas 28,27%,

confirmando assim, uma maior seletividade da zeólita Estilbita para o zinco em relação ao níquel.

#### 4.8. Isotermas de Equilíbrio para Sistema Bicomponente

Com a finalidade de verificar a possível interferência que um metal pode ocasionar na remoção do outro, fez-se o estudo do equilíbrio variando-se as concentrações de zinco e níquel em soluções compostas por concentrações iguais desses metais e colocou-se em agitação com uma massa definida ( $M_Z = 1\text{ g}$ ) de zeólita Estilbita.

As Figuras 24 e 25 mostram uma comparação entre o comportamento dos metais, zinco e níquel, quando estão isolados e quando estão em sistema bicomponente.

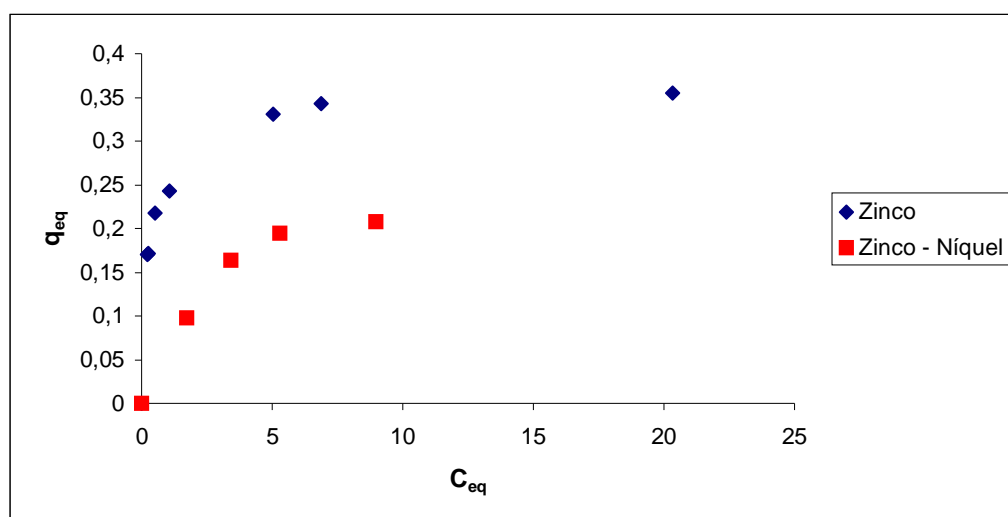


FIGURA 24 – Comparativo entre as Isotermas de Equilíbrio de Troca Iônica para o Zinco em Sistema Monocomponente e Bicomponente ( $Zn(NO_3)_2$ /Estilbita e  $ZnNi(NO_3)_2$ /Estilbita).

Condições:  $T = 27^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH} = 4,5$ ;  $C_{Ni(NO_3)_2}^0 = 3,82\text{ mEq}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $C_{Zn(NO_3)_2}^0 = 3,06\text{ mEq}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $M_Z = 1\text{ g}$ .

Através de uma análise da Figura 24 pode-se observar que o níquel interfere bastante na remoção do zinco, pois a concentração máxima de zinco individual na fase sólida é de  $q_{eq} = 0,40 \text{ mEq}\cdot\text{g}^{-1}$  e quando esse metal está juntamente com o níquel essa concentração cai, aproximadamente pela metade, em torno de  $q_{eq} = 0,21 \text{ mEq}\cdot\text{g}^{-1}$ , isso devido ao fato dos dois metais disputarem os mesmos sítios ativos da zeólita.

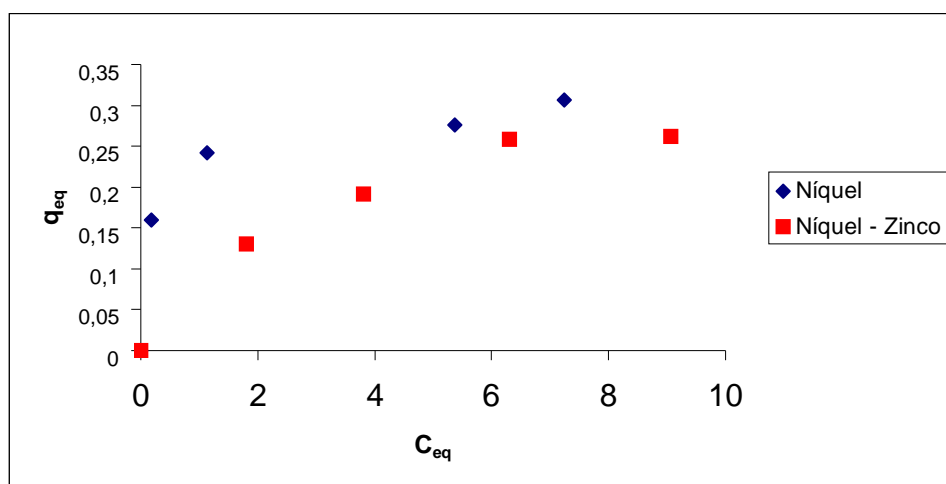


FIGURA 25 – Comparativo entre as Isotermas de Equilíbrio de Troca Iônica para o Níquel em Sistema Monocomponente e Bicomponente ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{Estilbita}$  e  $\text{ZnNi}(\text{NO}_3)_2/\text{Estilbita}$ ).

Condições:  $T = 27^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH} = 4,5$ ;  $C_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2}^0 = 3,82 \text{ mEq}\cdot\text{L}^{-1}$ ;

$C_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2}^0 = 3,06 \text{ mEq}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $M_Z = 1 \text{ g}$ .

Na Figura 25 pode-se observar que para o níquel individualmente a concentração foi de  $q_{eq} = 0,34 \text{ mEq}\cdot\text{g}^{-1}$  e junto com o zinco essa concentração se reduziu para  $q_{eq} = 0,29 \text{ mEq}\cdot\text{g}^{-1}$ . Os maiores percentuais de remoção quando os dois metais estão juntos foram de 26,42% para o níquel e 22,27% para o zinco.

A Figura 26 mostra uma comparação da remoção do níquel e do zinco em sistema monocomponente.

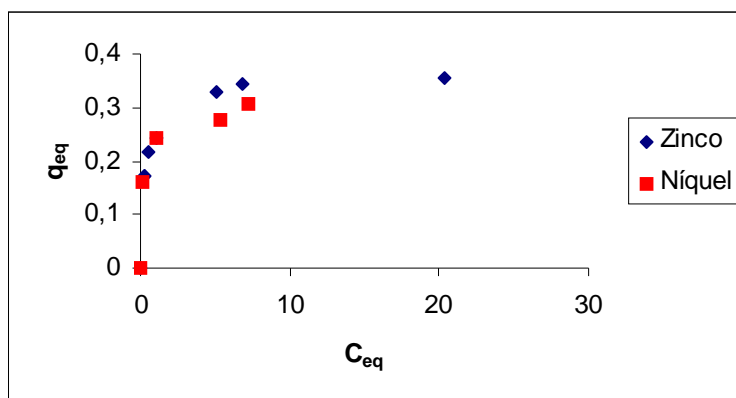


FIGURA 26 – Comparativo entre as Isotermas de Equilíbrio de Troca Iônica de Níquel e Zinco em Sistema Monocomponente  $Ni(NO_3)_2$ /Estilbita e  $Zn(NO_3)_2$ /Estilbita.

Condições:  $T = 27^\circ C$ ;  $pH = 4,5$ ;  $C_{Ni(NO_3)_2}^0 = 3,82 \text{ mEq}\cdot L^{-1}$ ;

$C_{Zn(NO_3)_2}^0 = 3,06 \text{ mEq}\cdot L^{-1}$ ;  $M_Z = 1 \text{ g}$ .

A Figura 27 mostra uma comparação da remoção do níquel e do zinco em sistema bicomponente.

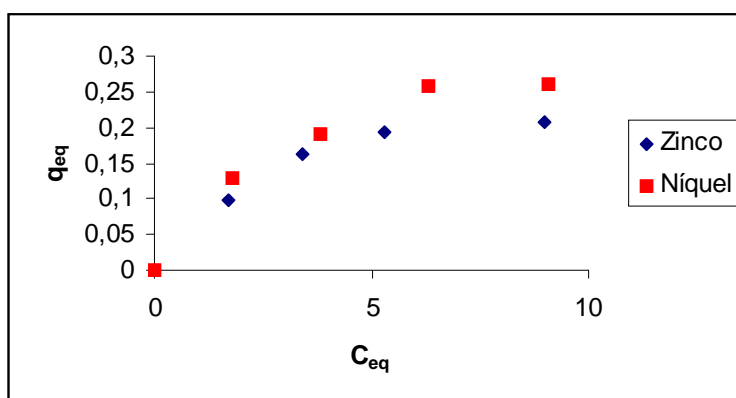


FIGURA 27 – Comparativo entre as Isotermas de Equilíbrio de Troca Iônica de Níquel e Zinco em Sistema Bicomponente  $ZnNi(NO_3)_2$ /Estilbita.

Condições:  $T = 27^\circ C$ ;  $pH = 4,5$ ;  $C_{Ni(NO_3)_2}^0 = 3,82 \text{ mEq}\cdot L^{-1}$ ;  $C_{Zn(NO_3)_2}^0 = 3,06 \text{ mEq}\cdot L^{-1}$ ;  
 $M_Z = 1 \text{ g}$ .

Comparando-se os resultados de cada metal sozinho (Figura 26) com os metais juntos (Figura 27), verifica-se que a presença simultânea dos dois demonstrou que o níquel interfere bastante na remoção do zinco, mas não se pode afirmar o mesmo sobre o zinco, pois esse metal quase não interferiu na remoção do níquel.

Do ponto de vista cinético, sabendo-se que a velocidade de troca dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  são equivalentes, é possível que quase toda troca dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  é realizada, atingindo valores que podem se aproximar de sua capacidade máxima de troca.

Os íons  $\text{Zn}^{2+}$  trocam em seguida, já sob interferência dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  trocados, o que os faz reduzir sua capacidade máxima de troca para a metade destes valores quando em contato individual com a zeólita Estilbita.

**CONCLUSÕES  
E  
SUGESTÕES**

## 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### 5.1. Conclusões

O estudo de remoção de zinco e níquel em efluentes sintéticos por zeólita natural Estilbita através do processo de troca iônica mostrou a possibilidade de utilização para o tratamento de efluentes.

Através das análises químicas foi possível verificar que a zeólita Estilbita estudada possui uma razão Si/Al de 5,96 para uma granulometria entre 100-150 mesh. Sua composição química apresentou os mesmos componentes da fórmula teórica.

Verificou-se que a zeólita Estilbita não sofreu perda de estrutura após o pré-tratamento com solução 2M de NaCl.

Através dos planejamentos experimentais foi possível verificar que as variáveis estudadas: pH, granulometria e pré-tratamento têm efeitos significativos na remoção de zinco e níquel pela zeólita Estilbita. Com pré-tratamento da zeólita, pH = 4,5 e granulometria entre 100-150 mesh foi possível elevar os percentuais de remoção dos metais, determinando assim as melhores condições do processo.

Com base nas relações de equilíbrio entre a fase sólida (zeólita) e a fase líquida dos sistemas estudados determinou-se as constantes de equilíbrio e as capacidades máximas de troca do zinco e do níquel através das isotermas de equilíbrio, obtendo-se para o zinco  $K_{eq} = 9,78 \text{ mEq}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $Q_{max} = 0,40 \text{ mEq}\cdot\text{g}^{-1}$  e para o níquel  $K_{eq} = 12,93 \text{ mEq}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $Q_{max} = 0,34 \text{ mEq}\cdot\text{g}^{-1}$ .



O equilíbrio do processo de remoção do níquel foi atingido rapidamente, em aproximadamente 02 minutos com 28,27% do metal removido. Para o zinco o equilíbrio foi atingido em 05 minutos com 57,29% do metal removido. Essa diferença entre o percentual de remoção dos dois metais mostra que a zeólita Estilbita apresenta uma maior seletividade para o zinco.

As ordens para as reações de troca iônica direta e inversa foram, respectivamente,  $n = 1$  e  $m = 2$ , tanto para o níquel como para o zinco.

Os dados experimentais da cinética de remoção ajustaram-se ao modelo desenvolvido para zinco e níquel. Sendo possível determinar as seguintes constantes cinéticas  $k_1 = 4,15 \text{ (L}\cdot\text{mEq}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$  e  $k_{-1} = 0,42 \text{ (L}^2\cdot\text{mEq}^{-2}\cdot\text{h}^{-1})$  para o zinco e  $k_1 = 3,26 \text{ (L}\cdot\text{mEq}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$  e  $k_{-1} = 0,25 \text{ (L}^2\cdot\text{mEq}^{-2}\cdot\text{h}^{-1})$  para o níquel.

Em relação ao sistema bicomponente, ou seja, o zinco e o níquel simultaneamente trocando com o sódio existente na zeólita, verificou-se que o níquel interfere consideravelmente na remoção do zinco, fazendo com que sua remoção diminua.

Finalmente, pode-se concluir que a zeólita natural Estilbita na menor granulometria estudada (100-150 mesh), apresentou um maior percentual de remoção dos metais. O pré-tratamento favoreceu a remoção, pois a zeólita Estilbita na forma mais sódica é mais eficiente na remoção de metais pesados. Portanto, pode ser utilizada no tratamento de efluentes sintéticos contendo zinco e níquel, sendo mais seletiva para o zinco em relação ao níquel.

## 5.2. Sugestões

Baseando-se nos resultados obtidos no estudo de remoção de zinco e níquel por zeólita natural Estilbita através do processo de troca iônica, algumas sugestões são propostas para realização de trabalhos futuros nesta área:

- analisar a remoção de metais em sistemas multicomponentes, aproximando-se cada vez mais de um efluente real;
- desenvolver o processo com diferentes materiais de troca iônica e comparar os rendimentos com os obtidos neste trabalho;
- realizar estudos em leito fixo e fluidizado e avaliar o melhor sistema para que haja uma maior remoção dos metais;
- aplicar modelos para representação dos sistemas bicomponentes e multicomponentes;
- estudar o processo e o custo de regeneração da zeólita através de estudos de dessorção dos metais removidos.

# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

**6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- ACKLEY, M. W.; GIESE, R. F. and YANG, R. T., *Clinoptilolite: untapped potential for kinetic gas separations*, Zeolites, vol. 12, September/October, p. 780-788, 1992.
- ADAMS, D. M., *Inorganic Solids*, John Wiley & Sons, New York, 1974.
- BAILEY, S. E.; OLIN, T. J.; BRICKA, R. M.; ADRIAN, D. *A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals*. Water Research, **33**:11, p. 2469-79, january, 1999.
- BARROS, M. A. S. D.; ARROYO, P. A. *Métodos de Adsorção*. Ciência e Tecnologia para el Desarrollo, 1ª ed., Espanha, 2001.
- BARROS, N. B.; BRUNS, R.E.; SCARMINIO, I.S. *Planejamento e Otimização de Experimentos*. 1ª Ed., Editora da UNICAMP, São Paulo, 1996.
- BLANCHARD, G.; MAUNAYE, M. and MARTIN, G., *Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites*, Water Research, **18**:12, p. 1501-1507, 1984.
- BOX, M. J. A., *New method of constrained optimisation and comparison with other methods*. Computer Journal, v. **8**, p. 42-52, 1965.
- BRANCO. P. M., *A importância econômica das zeólitas sedimentares*. Relatório interno – C.P.R.M., 1979.
- BRECK, D. W. *Zeolite Molecular Sieves. Structure, Chemistry and Use*, John Wiley & Sons, New York, 1974.
- BUKATA, S. M., *Ion exchange equilibria of synthetic type A zeolites*, D. Sc., Thesis, States University of New York, New York, 1963.

- CLIFTON, R. A., *Natural and synthetic zeolites*, Information Circular 9140, Bureau of Mines, United States Department of the Interior, 1987.
- COLELLA, C. *Ion Exchange Equilibria in Zeolites minerals*, Mineralium Deposita, 31, p. 554-62, 1996.
- COSTA, R. A. S. *Remoção de Pb<sup>2+</sup> de Efluente Sintético Utilizando a Zeólita Estilbita Natural e Argila Bentonítica Natural*. [Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande – PB], 2002.
- CREMERS, A., *Ion exchange in zeolites*, ACS Symposium Series – Molecular Sieves-II, n° 40, p. 179-193, 1977.
- CUNHA, D. S. G., *Caracterização e Avaliação de Catalisadores a Base de Cobre para Reação de Desidrogenação/Desidratação do Etanol*, [Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, Recife – PE], 1995.
- DANA, J. D., *Manual de Mineralogia*, Ed. Livros Técnicos e Científicos, v.2, Rio de Janeiro, 1974.
- DAVIS, M. E. *Zeolite and Molecular Sieves: not just ordinary catalysts*, Ind. Eng. Chem. Res., v.30, p. 1675-83, 1991.
- DEROUANE, E. G. and GABELICA, Z., *A novel effect of shape selectivity: molecular traffic control in zeolite ZMS-5*, Journal of Catalysis, v.65, p. 486-489, 1980.
- ECCLES, H. *Treatment of metal-contaminated wastes: why select a biological process?* TIBTECH, n. 17, 462-65, december, 1999.
- EYDE, T. H., *Using zeolites in the recovery of heavy metals from mining effluents*, The Minerals, Metals & Materials Society, Annu. Meet., p. 384-392, 1992.

- FAGHIHIAN, H.; MARAGEH, M.; KAZEMIAN, H., *The use of Clinoptilolite and its sodium form removal of radioactive cesium and strontium from nuclear waster and Pb, Ni, Cd, Ba from Municipal Wastewater*, Applied Radiation and Isotopes, v. **50**, p. 655-660, 1999.
- FLANIGEN, E. M., *Molecular sieve zeolite technology: the first twenty five years*, Zeolites: Science and Technology, NATO ASI Series, Boston, 1984.
- GIANNETTO, G. P. *Zeolitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales*, Ed. Innovacion Tecnológica, Caracas, 1990.
- GRANT, D. C., *A method of restoring contaminated solids using ion exchange powder contact*. European Patent Application, nº 0 491 533 A2, 1991.
- HAMELMANN, C. R. A., PEREIRA, C. S. and BENVINDO A. L., *Beneficiamento de Zeólitas Naturais da Bacia do Parnaíba*, XVII Encontro Nacional de Tratamento de Minério e Metalurgia Extrativa, 1998.
- HOMEM, E. M. *Remoção de Chumbo, Níquel e Zinco em Zeólita Utilizando Sistema de Leito Fluidizado*. São Paulo, [Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo], 2001.
- HUANG, Y. C.; YU, Y. C. and LEE, T. Y. *Purification of antibodies by zeolite A*, Enzyme and Microbial Techonology, v. **17**, p. 564-569, 1995.
- JEWER, S. S., "Structural Analysis by Infrared Spectroscopy", Zeolite Chemistry, v. **2**, p. 80-117, 1985.
- KNAEBEL, K. S., *For Your Next Separation Consider Adsorption*, Chemical Engineering, v. **22**, p. 92-102, 1995.

- LANGELLA, A.; PANSINI, M.; GENNARO, B.; GENNARRO, M.; COLLELA, C., *NH<sub>4</sub>, Cu, Zn, Cd and Pb exchange for Na in a sedimentary clinoptilolite*, North Sardinia, Italy, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. **37**, p. 337-343, 2000.
- LEE, J. D. *Concise Inorganic Chemistry*, Editora Chapman & Hall, Londres, 1999.
- LOIZIDOU, M., *Heavy metal removal using natural zeolites*, *Heavy Met. Environ. Int. Conf.*, 5 th, p. 649-651, 1985.
- MEIER, W. M.; OLSON, D. H.; BAERLOCHER, C. H. *Atlas of Zeolite Structure Types*. Fourth Revised edition, Elsevier, 1996.
- MUMPTON, F. A., *Morphology of zeolites in sedimentary rocks by scanning electron microscopy*, *Natural Zeolites – Occurrence, Properties and Use*, Pergamon Press, Oxford, p. 113-125, 1978.
- MURATA, K. J., FORMOSO, L. L. and ROSEMBERG, A., *Distribution of zeolites in lavas of southeastern Paraná basin, state of Rio Grande do Sul, Brazil*, *The Journal of Geology*, **95**:4, p. 455-467, 1987.
- OELME, F. W. *Toxity of heavy metals in the environment*. New Yor, M. Dekker, p. 970, 1979.
- OUKI, S. K. and KAVANNAGH, M., *Treatment of metals-contaminated wastewater's by use of natural zeolites*, *Water Science Technology*, v. **39**, p. 115-122, 1999.
- PANSINI, M., *Natural zeolites as cation exchangers for environmental*, *Mineralium Deposita*, v. **31**, p. 563-575, 1996.
- PAVAN, C. *Meio Ambiente Questão de Consciência*, *Ciência Hoje*, **8**:45, p.68-70,1988.
- ROBINSON, W. D. *The Solid Waste Handbook, a Pratical Guide*, 1986.

ROCCA, A. C.; MARTIM, R.; RICHARDS, U. R. *Resíduos Sólidos Industriais*, CETESB, 1993.

RUPP, M. T. *Utilização de Zeólitas no Tratamento de Efluentes Inorgânicos*. Rio de Janeiro, [Tese - Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1996].

RUTHVEN, D. M. - *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, Encyclopedia of Chemical Thechnology, Kirk- Othmer, 4<sup>th</sup> Ed., Jhon Wiley & Sons, New York, 1984.

RYKL, D. and PECHAR F. *Thermal Decomposition of the Natural Zeolite Estilbita*, Zeolites, v. 5, 1984.

SEMMENS, M. J. and MARTIN, W. P., *The influence of pretreatment on the capacity and selectivity of clinoptilolite for metal íons*, Water Research, 22:5, p. 537-542, 1988.

SHERMAN, J. D. *Ion exchange separations with molecular sieve zeolites*, AIChE Symposium Series, Adsorption and ion exchange separations, 74:179, p.98-116, 1978.

SIQUEIRA, R. A. *Estudo do processo de remoção de chumbo(II) de efluentes sintéticos em leito fluidizado*. Pernambuco, [Dissertação-Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, Recife - PE], 2001.

SZOSTAK, R., *Molecular Sieves, Principles of Synthesis and Identification*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.

VAUGHAN, D. E. W., *Properties of natural zeolites*, Natural Zeolites – Occurrence, Properties and Use, Pergamon Press, Oxford, p. 353-371, 1978.

WILLARD, H. H.; MERRITT, L. L.; DEAN, J. A., *Instrumental Methods of Analysis*. New York, Ed. Van Nostrand Company, Inc., p. 390, 574. 1974.



[www.catalise.deq.ufscar.br/sintese.htm#5](http://www.catalise.deq.ufscar.br/sintese.htm#5) - site consultado no dia 19/06/2002.

ZAMZOW, M. J.; EICHBAUM, B. R.; SANDGREN, R.; SHANKS, D. E. *Removal of Heavy metals and other cations from wastewater using zeolites*. Separation Science and Technology, **25**:13-15, p. 1555-69, january, 1992.

# APÊNDICES

## APÊNDICES

**Apêndice 1 – Ajuste Linear para Obtenção dos Parâmetros para Isoterma de Equilíbrio do Níquel**

TABELA A1 – Dados Experimentais da Isoterma de Equilíbrio do Níquel

$C_0$ (mEq·L <sup>-1</sup> )	$C_{eq}$ (mEq·L <sup>-1</sup> )	$q_{eq}$ (mEq·g <sup>-1</sup> )	$(C_0 - C_{eq})^2/C_{eq}$ (mEq·L <sup>-1</sup> )	$1/q_{eq}$ (mEq·g <sup>-1</sup> )
0,97	0,17	0,16	3,63	6,28
2,34	1,13	0,24	1,29	4,13
4,57	2,95	0,32	0,89	3,06
6,74	5,36	0,27	0,35	3,62
8,78	7,25	0,31	0,32	3,26

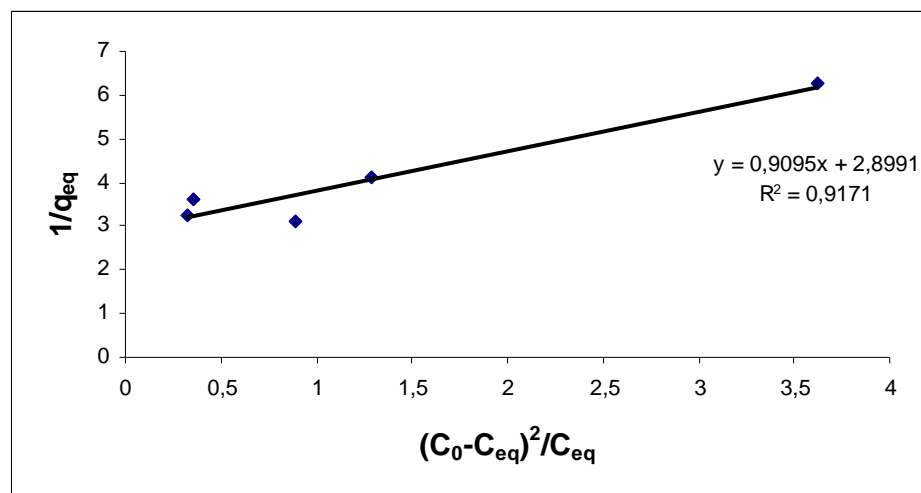


FIGURA A1 – Ajuste Linear para Isoterma de Troca Iônica do Níquel

## Apêndice 2 – Ajuste Linear para Obtenção dos Parâmetros para Isoterma de Equilíbrio do Zinco

TABELA A2 – Dados Experimentais da Isoterma de Equilíbrio do Zinco

$C_0$ (mEq·L <sup>-1</sup> )	$C_{eq}$ (mEq·L <sup>-1</sup> )	$q_{eq}$ (mEq·g <sup>-1</sup> )	$(C_0 - C_{eq})^2/C_{eq}$ (mEq·L <sup>-1</sup> )	$1/q_{eq}$ (mEq·g <sup>-1</sup> )
1,07	0,21	0,17	3,40	5,87
1,11	0,25	0,17	2,93	5,83
1,59	0,50	0,22	2,37	4,59
2,29	1,80	0,24	1,36	4,12
4,80	3,15	0,33	0,87	3,03
6,68	5,03	0,33	0,54	3,03
8,60	6,88	0,34	0,43	2,92
22,09	20,31	0,35	0,15	2,82

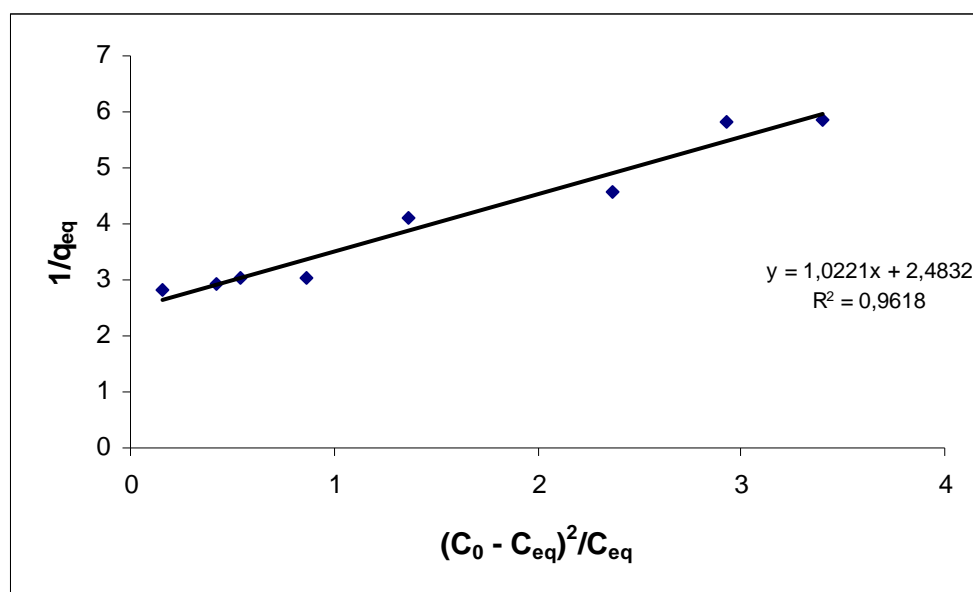


FIGURA A2 – Ajuste Linear para Isoterma de Troca Iônica do Zinco

**Apêndice 3 – Dados Experimentais da Isotherma de Equilíbrio do Zinco  
e do Níquel Individualmente e em Sistema Bicomponente**

TABELA A3 – Dados Experimentais do Zinco e do Níquel para  
Isotherma de Equilíbrio.

ZINCO				NÍQUEL			
Individual		Bicomponente		Individual		Bicomponente	
$C_{eq}$ (mEq·L <sup>-1</sup> )	$q_{eq}$ (mEq·g <sup>-1</sup> )	$C_{eq}$ (mEq·L <sup>-1</sup> )	$q_{eq}$ (mEq·g <sup>-1</sup> )	$C_{eq}$ (mEq·L <sup>-1</sup> )	$q_{eq}$ (mEq·g <sup>-1</sup> )	$C_{eq}$ (mEq·L <sup>-1</sup> )	$q_{eq}$ (mEq·g <sup>-1</sup> )
0	0	0	0	0	0	0	0
0,21	0,17	1,71	0,10	0,17	0,16	1,81	0,13
0,25	0,17	3,43	0,16	1,13	0,24	3,81	0,19
0,50	0,22	5,31	0,19	5,37	0,28	6,32	0,26
1,08	0,24	8,98	0,21	7,25	0,31	8,93	0,29
5,03	0,33						
6,88	0,34						
20,32	0,35						

**ANEXOS**

---

---

## ANEXOS

### Anexo 1 - Métodos Utilizados para Determinação da Composição Química da Zeólita Estilbita:

#### 1. Perda ao Rubro

- Tomou-se uma amostra de 1 g da zeólita Estilbita nas granulometrias entre 35-48 mesh e entre 100-150 mesh;
- Transferiu-se as amostras para cadinhos previamente tarados ( $W_1$ ) e levou-se a mufla a uma temperatura de 1000°C, por 2 horas, até que toda água e  $CO_2$  fossem eliminados;
- Esfriou-se em dessecador e pesou-se novamente ( $W_2$ ).
- De posse de  $W_1$  e  $W_2$ , realizou-se o cálculo da perda ao rubro utilizando a seguinte equação:

$$\%PR = (W_1 - W_2) \cdot 100$$

#### 2. Resíduo Insolúvel

- Pesou-se 1 g da amostra e transferiu-se para um béquer de 250 mL;
- Juntou-se 20 mL de HCl (1:1) e algumas gotas de  $HNO_3$  concentrado e deixou evaporar lentamente até a secura;
- Juntou-se 10 mL de HCl concentrado e levou-se ao fogareiro até evaporação;

- À frio, juntou-se 10 mL de HCl e 5 gotas de HNO<sub>3</sub> concentrado e adicionou-se 80 mL de água destilada;
- Ferveu-se até dissolver;
- Filtrou-se em papel de filtro faixa azul em um balão de 500 mL;
- Lavou-se com HCl à quente mais ou menos umas quatro vezes arrastando o resíduo com ajuda do policial;
- Queimou-se o papel de filtro em cadinho de platina, previamente tarado a 1000°C;
- Esfriou-se e pesou-se;
- Utilizando a equação abaixo, obteve-se o valor de resíduos insolúveis:

$$RI = [(Tara do Cadinho + Amostra) - (Tara do Cadinho)] \cdot 100$$

### 3. Determinação do Teor de Sílica

- Fluorizou-se o R.I. com 15 mL de ácido fluorídrico mais 5 gotas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 50%, e levou-se o cadinho a chapa quente;
- Quando foi observada a formação de fumos brancos, os cadinhos foram levados ao fogareiro elétrico até sua evaporação total;
- Calcinou-se a 1000°C e em seguida esfriou-se em dessecador, pesou-se (W<sub>3</sub>);



- O filtrado resultante do ataque foi transferido para um balão de 500 mL, em seguida esfriou-se e completou-se o volume;
- O cálculo foi realizado utilizando a seguinte equação:

$$\text{SiO}_2 = (W_2 - W_3) \cdot 100$$

#### 4. Determinação do Teor de $\text{R}_2\text{O}_3$

- Pipetou-se 100 mL da amostra contida no balão de 500 mL (equivalente a 0,2 g);
- Juntou-se 2 ou 3 gotas de indicador azul-de-bromofenol;
- Aqueceu-se e titulou-se com  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado até a viragem adicionando-se 2 gotas de excesso;
- Deixou-se em chapa quente até a floculação, em seguida filtrou-se em papel aberto para béquer de 500 mL;
- Lavou-se com  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  2% à quente, mais ou menos umas quatro vezes;
- Colocou-se o papel com o precipitado em um cadinho de platina previamente tarado e queimou-se até virar cinzas;
- Calcinou-se a  $1000^\circ\text{C}$ , em seguida esfriou-se e pesou-se ( $W_4$ );
- Utilizando a equação abaixo, determinou-se o teor de  $\text{R}_2\text{O}_3$ :

$$\% \text{R}_2\text{O}_3 = (W_4 - \text{Tara do Cadinho}) \cdot 100/0,2$$

## 5. Determinação do Teor de Cálcio

- Tomou-se uma amostra de 0,2 g da amostra em um béquer de 250 mL;
- Juntou-se 2 ou 3 gotas de azul-de-bromofenol adicionou-se 10 mL de ácido tartárico 20%;
- Aqueceu-se até a ebulição e adicionou-se 20 mL de oxalato de amônio saturado e neutralizou-se com  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado até a viragem do indicador;
- Adicionou-se gotas de ácido oxálico 5% até a eliminação do azul intenso e deixou-se em chapa média durante 1 hora;
- Deixou-se em repouso durante 3 horas, em seguida filtrou-se e lavou-se com água destilada mais ou menos umas seis vezes (recebendo o filtrado em um béquer de 600 mL);
- Reservou-se o filtrado;
- Furou-se o papel recebendo o precipitado no béquer da precipitação, em seguida lavou-se bem o papel;
- Adicionou-se 10 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  50%, aqueceu-se e titulou-se com  $\text{KMnO}_4$  0,1N;
- Colocando-se o papel de filtro junto;
- O cálculo foi realizado utilizando a seguinte equação:

$$\% \text{CaO} = \text{Volume gasto de } \text{KMnO}_4 \cdot 1,4$$

## 6. Determinação do Teor de Magnésio

- Tomou-se a solução proveniente da separação do cálcio, acidificou-se com HCl concentrado em excesso;
- Adicionou-se gotas de  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado em excesso sob agitação;
- Filtrou-se em papel de filtro fechado (azul), em seguida lavou-se mais ou menos umas seis vezes com  $\text{NH}_4\text{OH}$  arrastando-se todo o resíduo com ajuda do policial;
- Calcinou-se o precipitado em cadinho previamente tarado;
- Esfriou-se e pesou-se novamente;
- O cálculo foi realizado utilizando a seguinte equação:

$$\% \text{MgO} = P \times 0,3621 \times 500$$

## 7. Determinação dos Teores de Alumínio, Ferro e Manganês

Os teores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{MnO}$  foram obtidos a partir dos teores de Al, Fe e Mn por espectrofotometria de absorção atômica.

## 8. Determinação dos Teores de Sódio e Potássio

- Pesou-se 0,5 g das amostras em cadinhos de teflon;
- Umedeceu-se com HCl concentrado e juntou-se 15 mL de HF;
- Levou-se a chapa quente até a secura total;

- Esfriou-se e adicionou-se 5 mL de HCl concentrado, novamente levou-se até a chapa quente até a secura;
- Adicionou-se 10 mL de HCl e 10 gotas de HNO<sub>3</sub> concentrado e água até a metade do cadinho;
- Ferveu-se e em seguida transferiu-se para balão de 250 mL;
- Os teores de sódio e potássio foram obtidos por fotometria de chama.

**Anexo 2 – Artigo Publicado no IV Encontro Brasileiro sobre Adsorção – IV EBA****REMOÇÃO DE METAL PESADO EM EFLUENTE SINTÉTICO UTILIZANDO ZEÓLITA NATURAL ESTILBITA**

*F. A. Lins<sup>1\*</sup>; C. B. M. Barbosa<sup>1</sup>; C. A. M. Abreu<sup>1</sup>.*

**1. Universidade Federal de Pernambuco, Depto. de Engenharia Química, Av. Prof. Artur de Sá S/N, Cidade Universitária, CEP 50740-521, (81)3271-8717 Recife – PE, Brasil.**

Palavras chave: adsorção, zeólita Estilbita, troca iônica e metal pesado.

**RESUMO**

Atualmente, um dos problemas mais graves relacionados à poluição ambiental é a contaminação da água através de efluentes industriais com concentrações de metais pesados acima do estabelecido pela legislação vigente. Quando essa concentração excede o valor permitido, podem ocorrer vários danos à saúde dos seres vivos [1]. Torna-se fundamental a aplicação de métodos que reduzam ou eliminem os metais pesados desses efluentes. Os processos mais usados na atualidade são: a precipitação química, ultrafiltração, osmose reversa, troca iônica e adsorção, entre outros [2]. Desses processos, o da adsorção, apresenta grande eficiência na remoção dos metais além de ser simples, de custo reduzido, não apresenta geração de lodo, sendo utilizado para remoção de baixas concentrações. Neste estudo foi analisado o percentual de remoção do zinco presente em efluente sintético, através de adsorção utilizando a zeólita natural Estilbita, proveniente do Estado do Maranhão como adsorvente. Inicialmente foi realizado um pré-tratamento na zeólita, usando NaCl 2N, tornando-a mais sódica, favorecendo a remoção do zinco. Depois foi feito um planejamento experimental com a finalidade de selecionar as melhores condições de trabalho de forma a obter o maior percentual de remoção de zinco. Em seguida foram obtidas as isotermas de equilíbrio de troca iônica através de experimentos realizados em sistema de banho finito, sendo as concentrações das amostras analisadas através de absorção atômica. A zeólita natural Estilbita foi utilizada, por ter baixo custo e elevado poder de adsorver metais. O processo aplicado apresentou boa eficiência na remoção do zinco, de até 50%, mostrando seu potencial para ser utilizado no tratamento de efluentes industriais, visando à redução das concentrações de metais pesados.

## INTRODUÇÃO

A poluição química inorgânica originada pela presença de efluentes contendo metais pesados é atualmente um dos mais sérios problemas na área ambiental.

Os metais pesados são responsáveis por enfermidades, tais como: alergias e problemas respiratórios, além disso, alguns são, comprovadamente, cancerígenos, mutagênicos e teratogênicos [3].

O zinco é um metal de larga utilização nas indústrias de galvanização e aço, devido às suas propriedades químicas e metalúrgicas. Também é usado como catalisador na vulcanização de borrachas sintéticas e naturais, como óxido de zinco nas indústrias farmacêutica, agrícola e de cosméticos, na forma de pó de zinco como tinta na indústria têxtil e como um agente precipitante de prata e ouro em soluções de cianeto [4].

A toxicidade desse metal está ligada à sua relação com outros metais pesados, ou seja, à interação com outros metais pode levar a deficiência do zinco no organismo ou a uma bioacumulação, o que afetaria a atividade enzimática e a atividade imunológica [3].

Diversos processos são utilizados para remover metais pesados em efluentes industriais, dentre os quais: precipitação por via química, adsorção em carvão ativo, ultrafiltração, osmose reversa e troca iônica.

A adsorção é um processo de transferência de um ou mais constituintes (adsorbatos) de uma fase fluida (adsortivo) para a superfície de uma fase sólida (adsorvente) [5].

Das tecnologias desenvolvidas, as que vêm apresentando melhores possibilidades de aplicação na indústria, são aquelas que têm adsorção como princípio fundamental [6].

Bailey et al. [7] fizeram um levantamento dos adsorventes com potencial para aplicação na remoção de metais pesados, considerando que os adsorventes (aliados a um baixo custo) possuíssem um nível de remoção elevado e um potencial de utilização em escala industrial. Dentre os adsorventes de baixo custo e que apresentaram bons resultados na adsorção de espécies metálicas, se destacaram: quitosana, biomassa, em especial as algas marinhas, xantina e a zeólita, entre os adsorventes naturais.

Os processos, na sua maioria, envolvem a remoção em adsorventes como a quitosana, algas, zeólitas e resinas trocadoras de íons, destacando-se um grande número de trabalhos dedicados ao estudo da zeólita, pelos resultados promissores que vêm sendo obtidos [8].

Devido ao fato exposto acima foi escolhido, como adsorvente para o desenvolvimento deste trabalho, a zeólita natural do tipo Estilbita procedente da cidade de Imperatriz, no Estado do Maranhão.

O presente trabalho teve como principal objetivo a determinação das melhores condições de operação visando a uma maior remoção de zinco e ainda apresentar o comportamento da interação fluido-sólido no equilíbrio, através da isoterma de troca iônica. Dados referentes à capacidade máxima de troca e relativos a constante de equilíbrio permitem a identificação do processo de troca iônica entre a solução de nitrato de zinco e o adsorvente zeólita natural Estilbita.

## METODOLOGIA

### 1. Separação das Amostras de Zeólita

Granulometria através de peneiramento líquido, usando-se peneiras de 65, 100, 150 e 200 mesh.

### 2. Pré-Tratamento da Zeólita Estilbita

Uma amostra da zeólita Estilbita foi dispersa em solução de Cloreto de Sódio (2N), com uma relação de 1g da zeólita para 25mL de solução, por 24 horas, realizada em balão de 1 L, sob agitação a temperatura ambiente. A finalidade deste pré-tratamento é converter a zeólita mineral Estilbita para sua forma sódica Na-Estilbita, tendo em vista que a forma sódica apresenta melhores resultados para o processo com metais pesados em relação às formas potássica e cálcica.

### 3. Preparação da Solução de Nitrato de Zinco

Foram preparadas soluções nas concentrações de 100 ppm com água deionizada e as concentrações reais iniciais foram analisadas por espectrofotometria de absorção atômica. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro de absorção atômica do Laboratório de Combustíveis do Departamento de Engenharia Química da UFPE, marca VARIAN Modelo AA 220FS com lâmpada de cátodo oco e com chama ar-acetileno, redutora.

As amostras foram diluídas a fim de que as leituras de absorção caíssem na faixa linear de trabalho do método. As leituras de absorbância dos padrões e das amostras foram feitas em triplicata, sendo os resultados apresentados pela média dos valores obtidos. A série de medidas relacionou a concentração dos íons conhecida com a absorbância, possibilitando a construção da curva de calibração e através desta, a determinação das concentrações dos íons em solução.

#### 4. Planejamento Experimental

O método escolhido para determinar as melhores condições de trabalho visando a uma maior eficiência do processo foi o planejamento fatorial do tipo  $2^3$  com duplicata, no qual as variáveis a serem analisadas são: pH, granulometria e pré-tratamento e como resposta foi analisada a percentagem de remoção do metal, de acordo com a Tabela 01.

TABELA 01 – Variáveis e Níveis Estudados

Código	Fatores	Níveis	
		-1	+1
1	pH	3	4,5
2	Pré-Tratamento	Sem	Com
3	Granulometria	100 – 150 #	35 – 48 #

A variável de interesse, ou seja, a resposta é a **percentagem de remoção**, que foi calculada pela expressão abaixo:

$$\% \text{REMOÇÃO} = \left( \frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} \right) \times 100 \quad (4.1)$$

na qual,  $C_0$  é a concentração inicial da solução ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) e  $C_{eq}$  é a concentração final do metal na fase líquida ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

Os experimentos foram realizados em sistemas de banho finito em erlenmeyers de 250mL, sob agitação constante a temperatura ambiente com pH controlado pela adição de ácido nítrico a 10% e/ou hidróxido de sódio a 10%. O pH foi verificado de hora em hora.

O tempo de retenção foi de 10 horas, volume de solução de 100 mL com concentração inicial de  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e uma massa de zeólita de 1g. No final de cada ensaio as amostras foram filtradas e analisadas por espectrofotometria de absorção atômica para se obter as concentrações de zinco nas soluções finais. Foi utilizado o programa “STATISTICA 6.0” para o cálculo dos efeitos de cada variável e o efeito de interação entre elas.



## 5. Isoterma de Equilíbrio de Troca Iônica Zinco/NaZ

Para realizar os ensaios de remoção, 100 mL de solução de nitrato de zinco foram colocados em erlenmeyers de 125 mL, contendo 1 g de zeólita Estilbita para 100 mL de solução, na forma sódica, variando-se a concentração inicial entre 1 mEq·L<sup>-1</sup> e 22 mEq·L<sup>-1</sup>. Os erlenmeyers foram mantidos em temperatura ambiente (25 ± 2°C), sob agitação por 24 horas com pH controlado em 4,5 de forma a garantir o equilíbrio do sistema. Após esse tempo, as misturas foram filtradas em papel quantitativo Whatman n°42 para assegurar total retenção dos sólidos em suspensão e foi analisada a fase líquida por espectrofotometria de absorção atômica. Foram calculados os erros provenientes da preparação das soluções (balança e vidrarias), análise das amostras (absorção atômica) e os valores obtidos foram introduzidos na constante de equilíbrio e na capacidade máxima de troca iônica, obtendo assim, valores mais precisos.

O sistema proposto foi avaliado comparando-se as concentrações previstas pela isoterma com as concentrações obtidas experimentalmente a partir dos índices de remoção do metal contido nas soluções.

O processo de troca iônica metal-zeólita pode ser representado pela seguinte equação geral:



na qual, M e X são os cátions de troca, n é o número de carga e XZ é a zeólita.

Nos processos de retenção de metais pesados pelo uso de zeólitas, os cátions de compensação previamente ligados a zeólita, são trocados pelo íon metálico presente em solução. A equação da reação de troca iônica para o zinco é a seguinte:



Aspectos relacionados aos processos descontínuos e contínuos de remoção de metais em meios líquidos por troca iônica com sólido envolvem evoluções cinéticas na direção do estabelecimento do equilíbrio fluido-sólido. A quantificação destes aspectos cinéticos permite o planejamento de processos de troca iônica, bem como a determinação das quantidades relativas dos íons nas fases líquida e sólida, quanto da definição do equilíbrio.

Tomando como base à reação de troca iônica acima equacionada (equação (5.2)) é formulada a seguinte lei cinética:

$$r_M = k_1 [Zn^{2+}] [Na_2Z] - k_{-1} [Na^+]^2 [ZnZ] \quad (5.3)$$

A qual, segundo a estequiometria da reação:  $[Na^+] = 2([Zn^{2+}]^0 - [Zn^{2+}])$ , transforma-se em:

$$r_M = k_1 \left\{ [Zn^{2+}] [Na_2Z] - \frac{4}{K_{eq}} [ZnZ] ([Zn^{2+}]^0 - [Zn^{2+}])^2 \right\} \quad (5.4)$$

a qual representa a taxa de remoção do zinco da solução. Identificando  $C_{eq} = [Zn^{2+}]$ ,  $q_{eq} = [ZnZ]$  e  $Q_{max} - q_{eq} = [NaZ]$ , logo  $Q_{max} = [NaZ] + [ZnZ]$ .

Aplicando a condição de equilíbrio de troca iônica, obtém-se da equação 5.4 a seguinte relação expressa em termos da constante de equilíbrio:

$$K_{eq} = \left( \frac{q_{eq}}{Q_{max} - q_{eq}} \right) \left( \frac{4(C_0 - C_{eq})^2}{C_{eq}} \right) \quad (5.5)$$

sendo,  $q_{eq}$  a concentração do metal na fase sólida (zeólita) ( $mg \cdot g^{-1}$  ou  $mEq \cdot g^{-1}$ ),  $C_{eq}$  a concentração do metal na fase líquida em equilíbrio com a fase sólida ( $mg \cdot L^{-1}$  ou  $mEq \cdot L^{-1}$ ),  $K_{eq}$  a constante de equilíbrio ( $mg \cdot L^{-1}$  ou  $mEq \cdot L^{-1}$ ),  $Q_{max}$  a capacidade máxima de troca iônica que representa a concentração total de sítios ativos disponíveis para a troca ( $mg \cdot g^{-1}$  ou  $mEq \cdot g^{-1}$ ) e  $C_0$  a concentração do metal na solução inicial ( $mg \cdot L^{-1}$  ou  $mEq \cdot L^{-1}$ ).

Reformulando-se a equação (5.5) na forma linear, tem-se:

$$\frac{1}{q_{eq}} = \frac{4}{K_{eq} Q_{max}} \cdot \left[ \frac{(C_0 - C_{eq})^2}{C_{eq}} \right] + \frac{1}{Q_{max}} \quad (5.6)$$

Através da equação (5.6) foi possível determinar a constante de equilíbrio de troca iônica ( $K_{eq}$ ) e a capacidade máxima de troca iônica ( $Q_{máx}$ ) por ajuste aos dados experimentais.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos no planejamento fatorial  $2^3$  para o sistema de remoção de zinco em efluentes sintéticos utilizando-se zeólita natural Estilbita estão apresentados na Tabela 02.

TABELA 02 – Resultados Obtidos no Planejamento Experimental

<i>Ensaio</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>% Remoção de Média</i>			<i>Desvio</i>
				<i>Zn<sup>2+</sup></i>			
1	-	-	-	7,20	7,00	7,10	0,14
2	+	-	-	41,30	42,00	41,65	0,49
3	-	+	-	19,80	20,60	20,20	0,56
4	+	+	-	51,10	50,40	50,75	0,49
5	-	-	+	6,00	5,50	5,75	0,35
6	+	-	+	13,60	13,90	13,75	0,21
7	-	+	+	8,00	8,30	8,15	0,21
8	+	+	+	6,00	5,00	5,50	0,71

A partir dos resultados acima e utilizando o programa “STATISTICA 6.0”, foi possível calcular os efeitos principais e de interação das variáveis estudadas sobre a resposta e determinar quais os efeitos foram estatisticamente significativos, os quais estão apresentados na Tabela 03.

TABELA 03 – Estimativa dos Efeitos Principais e de Interação obtidos através do Programa Statistica 6.0

	<i>Estimativa ± erro padrão</i>
Média global	19,11 ± 0,11
Efeitos principais	
pH	17,61 ± 0,22
Pré-Tratamento	4,09 ± 0,22
Granulometria	-21,64 ± 0,22
Efeito de interação dos fatores	
pH x Pré-Tratamento	-3,66 ± 0,22
pH x Granulometria	-14,94 ± 0,22
Pré-Tratamento x Granulometria	-7,01 ± 0,22
pH x Pré-Tratamento x Granulometria	-1,66 ± 0,22
t x s	0,51

No nível de 95% de confiança o valor de t para 8 graus de liberdade é de 2,306. Logo, considera-se estatisticamente significativo um efeito cujo valor absoluto exceder  $(2,306 \times 0,22) = 0,51$ . Com isso, analisando a tabela 3 verifica-se que todos os efeitos são estatisticamente significativos, sendo mais relevantes os efeitos de pH e granulometria.

Para uma melhor análise foi usado o modelo de cubo, no qual os efeitos são apresentados de forma mais clara, assim como mostra a Figura 01.

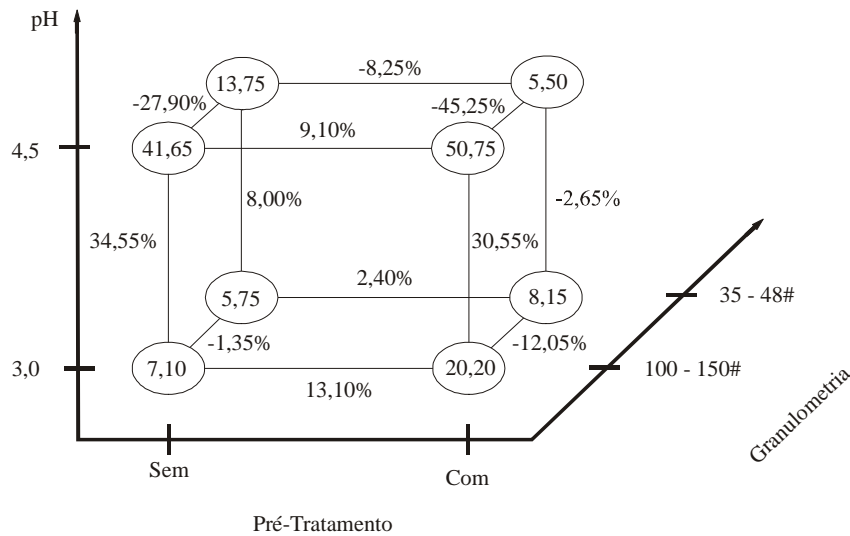


FIGURA 01 – Apresentação dos Resultados do Planejamento Experimental em Modelo de Cubo

Através de uma análise do cubo, nota-se que o efeito do pH quando se passa do nível (-) para o nível (+) aumenta a remoção do zinco em média 34,55% estando o pré-tratamento e a granulometria no nível (-). E para o pré-tratamento no nível (+) e a granulometria no nível (-) favorece a remoção em média 30,55%.

O efeito do pré-tratamento quando sai do nível (-) para o nível (+) aumenta a remoção em média 13,10% estando o pH e a granulometria no nível (-).

Analisando a granulometria observa-se que quando se passa do nível (-) para o nível (+) há uma redução na remoção em média de 27,90% quando o pH está no nível (+) e o pré-tratamento no nível (-) e para o pH e o pré-tratamento no nível (+) ocorre uma redução ainda maior na remoção, em média 45,25%. Com isso, nessa faixa de trabalho, tem-se que as melhores condições para uma maior remoção de zinco são: pH = 4,5, com pré-tratamento e com granulometria de 100 – 150 mesh.

SIQUEIRA (2001) [9], realizou um planejamento experimental  $2^3$  para verificar as melhores condições de remoção para o  $Pb^{2+}$ , utilizando a zeólita natural Estilbita e observou que a  $pH = 4,5$ , granulometria na faixa de 100-150 mesh e zeólita com pré-tratamento a remoção do metal chegou até 95%.

#### Isoterma de Troca Iônica

Aplicando-se os resultados dos experimentos obtidos (Tabela 04) para as isotermas experimentais à equação (5.6) foram obtidos os valores da constante de equilíbrio “ $K_{eq}=9,78\pm 0,005 \text{ mEq}\cdot\text{L}^{-1}$ ” e da quantidade máxima de retenção do metal “ $Q_{m\acute{a}x}=0,40\pm 0,001 \text{ mEq}\cdot\text{g}^{-1}$ ”.

TABELA 04 – Valores Experimentais para Isoterma de Equilíbrio de Troca Iônica do Zinco.

Condições:  $T = 27^\circ\text{C}$ ;  $pH = 4,5$ ;  $C_{NaZ} = 0,94 \text{ mEq}\cdot\text{L}^{-1}$ .

$C_0 \text{ (mEq}\cdot\text{L}^{-1})$	$C_{eq} \text{ (mEq}\cdot\text{L}^{-1})$	$q_{eq} \text{ (mEq}\cdot\text{g}^{-1})$
1,07	0,21	0,17
1,11	0,25	0,17
1,59	0,50	0,22
2,29	1,08	0,24
4,80	3,15	0,33
6,68	5,03	0,33
8,60	6,88	0,34
22,09	20,31	0,35

Com base nos valores desses parâmetros são confrontadas previsões do modelo e resultados obtidos das isotermas de equilíbrio de troca iônica experimentais, os quais estão apresentados na Figura 02, segundo a equação (5.6).

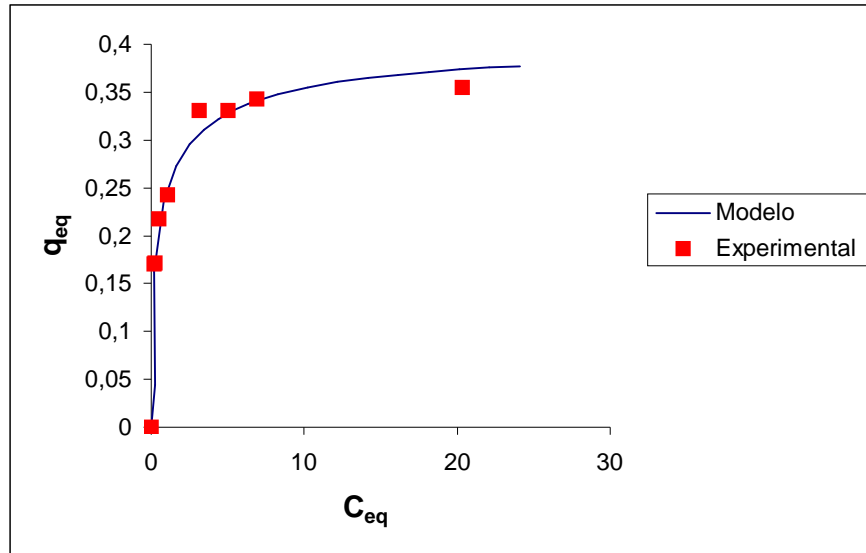


FIGURA 02 – Isotherma de Equilíbrio de Troca Iônica Experimental Confrontada com a Isotherma Obtida pelo Modelo (Sistema:  $Zn(NO_3)_2$ /Estilbita).

Condições:  $T = 27^\circ C$ ;  $pH = 4,5$ ;  $C_{NaZ} = 0,94 \text{ mEq}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Observa-se na Figura 02 que a concentração máxima de zinco na fase sólida (zeólita) foi de aproximadamente  $q_{eq} = 0,40 \text{ mEq}\cdot\text{g}^{-1}$  e com a concentração de zinco na fase líquida ( $C_{eq}$ ) de  $0,17 \text{ mEq}\cdot\text{g}^{-1}$  obteve-se o maior percentual de remoção de zinco, chegando a 79,44% e o menor 8,01% foi obtido na concentração  $q_{eq} = 0,35 \text{ mEq}\cdot\text{g}^{-1}$ . Os valores experimentais ajustam-se aos valores previstos por um modelo desenvolvido para a isoterma de troca iônica.

Fazendo-se uma analogia com a isoterma de Langmuir, verifica-se que o comportamento da mesma é de uma isoterma favorável, isto é, no equilíbrio tem-se uma maior concentração do metal na fase sólida em relação à fase líquida, isso também foi comprovado pelo valor da constante de equilíbrio ( $K_{eq} = 9,78 \text{ mEq}\cdot\text{L}^{-1}$ ) maior que 1. SIQUEIRA (2001) [9] obteve uma capacidade máxima de troca de  $Q_{max} = 0,692 \text{ mEq}\cdot\text{g}^{-1}$  para zeólita Estilbita em relação ao chumbo e COSTA (2002) [10] obteve um valor de  $Q_{max} = 1,0737 \text{ mEq}\cdot\text{g}^{-1}$ , confirmando que essa zeólita apresenta uma maior seletividade para o chumbo em relação ao zinco.

## CONCLUSÕES

O estudo de remoção de zinco em efluentes sintéticos por zeólita natural Estilbita através do processo de troca iônica mostrou a possibilidade de utilização para o tratamento de efluentes. Através do planejamento experimental foi possível verificar que as variáveis estudadas: pH, granulometria e pré-tratamento têm efeitos significativos na remoção de zinco pela zeólita Estilbita. Com pré-tratamento da zeólita, pH = 4,5 e granulometria entre 100-150 mesh foi possível elevar os percentuais de remoção do metal, determinando assim as melhores condições do processo. Nestas condições estão previstas remoções de zinco de até 51%.

Com base nas relações de equilíbrio entre a fase sólida (zeólita) e a fase líquida do sistema estudado determinou-se a constante de equilíbrio e a capacidade máxima de troca do zinco através da isoterma de equilíbrio de troca iônica. O equilíbrio de troca iônica tem sua representação expressa pela constante de equilíbrio da reação de troca do zinco com a Estilbita, a qual ajustada aos dados experimentais apresentou o valor de  $K_{eq} = 9,78 \pm 0,005 \text{ mEq}\cdot\text{L}^{-1}$  e da quantidade máxima de retenção do metal “ $Q_{m\acute{a}x} = 0,40 \pm 0,001 \text{ mEq}\cdot\text{g}^{-1}$ ”.

## NOMENCLATURA

$q_{eq}$	- Concentração do metal na fase sólida (zeólita)	( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ou $\text{mEq}\cdot\text{g}^{-1}$ )
$C_{eq}$	- Concentração do metal na fase líquida em equilíbrio com a fase sólida	( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ou $\text{mEq}\cdot\text{L}^{-1}$ )
$K_{eq}$	- Constante de Equilíbrio	( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ou $\text{mEq}\cdot\text{L}^{-1}$ )
$Q_{max}$	- Capacidade máxima de troca iônica que representa a concentração total de sítios disponíveis para troca	( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ou $\text{mEq}\cdot\text{g}^{-1}$ )
$C_0$	- Concentração do metal na solução inicial	( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ou $\text{mEq}\cdot\text{L}^{-1}$ )
$M_Z$	- Massa de zeólita	(g)
$V_L$	- Volume de solução	(L)
$r_M$	- Velocidade de troca iônica	( $\text{mEq}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ )

## AGRADECIMENTOS

À CAPES pela ajuda financeira.

À UFPE pelo apoio.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. PAVAN, C. *Meio Ambiente Questão de Consciência*, Ciência Hoje, vol. 8, n.45, p.68-70, 1988.
2. ROCCA, A. C. C. *Resíduos Sólidos Industriais*, CETESB, 1993.
3. OELME, F. W. *Toxity of heavy metals in the environment*. New York, M. Dekker, 1979, p. 970.
4. LEE, J. D. *Concise Inorganic Chemistry*, Editora Champman & Hall, Londres, 1999.
5. RUTHVEN, D. M. - *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, Encyclopedia of Chemical Thechnology, Kirk- Othmer, 4<sup>th</sup> Ed., Jhon Wiley & Sons, New York, 1984.
6. ECCLES, H. *Treatment of metal-contaminated wastes: why select a biological process?* TIBTECH, n. 17, 462-65, december, 1999.
7. BAILEY, S. E.; OLIN, T. J.; BRICKA, R. M.; ADRIAN, D. *A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals*. Water Research, v. 33, n. 11, p. 2469-79, january, 1999.
8. ZAMZOW, M. J.; EICHBAUM, B. R.; SANDGREN, 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. 1555-69, january, 19.
9. SIQUEIRA, R. A. *Estudo do processo de remoção de chumbo(II) de efluentes sintéticos em leito fluidizado*. Pernambuco, [Dissertação-Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, Recife - PE], 2001.
10. COSTA, R. A. S. *Remoção de Pb<sup>2+</sup> de Efluente Sintético Utilizando a Zeólita Estilbita Natural e Argila Bentonítica Natural*. [Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande – PB], 2002.