

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

REMOÇÃO DE ÍONS Zn^{2+} POR ADSORÇÃO
EM CARVÃO ATIVADO EM BATELADA E
PROCESSO CONTÍNUO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Liliana Dutra dos Santos

Porto Alegre

2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

REMOÇÃO DE ÍONS Zn^{2+} POR ADSORÇÃO EM
CARVÃO ATIVADO EM BATELADA E PROCESSO
CONTÍNUO

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito
parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Área de concentração: Fenômenos de Transporte e
Operações Unitárias.

Orientador:

Prof^a. Dr^a. Liliana Amaral Féris

Porto Alegre

2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Remoção de íons Zn^{2+} por adsorção em carvão ativado em batelada e processo contínuo*, elaborada por Liliana Dutra dos Santos, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Pedro Melo

Prof. Dr. Evandro Steffani

Prof. Dr. Gabriela da Rosa

À memória de Lúcio Oliveira Pereira

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, João Luiz e Margarida, e à minha irmã, Helena, pelo apoio incondicional, torcida e tolerância.

Aos meus tios, Lúcio e Rita, e à minha prima, Anelise, pela compreensão, apoio e pela estrutura que me deram sem a qual, não seria possível a realização deste trabalho.

Agradeço à minha avó, Rita, e à minha tia, Regina, por estarem sempre ao meu lado.

Ao meu namorado, Miguel, pela inspiração que me deu forças na reta final.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, seus professores e funcionários.

À professora Liliana Féris, pela paciência, ajuda e confiança depositada.

À colega Nathalia Haro, pelo grande apoio e conhecimento compartilhado, principalmente nas etapas finais.

Às colegas, Joana e Manuela, pela ajuda fundamental em meus resultados.

À professora Isabel Cristina Tessaro pelo auxílio e torcida.

Ao colega Odivan Zanella pelas inúmeras dicas e disposição em ajudar.

RESUMO

O zinco é um dos metais mais utilizados nos processos de tratamento de superfícies. Os efluentes contaminados com zinco, gerados nestes processos, trazem preocupação devido ao grande volume, elevada toxicidade, acumulação e persistência. O presente estudo avaliou a remoção de íons zinco de soluções aquosas, por adsorção em carvão ativado comercial, através de experimentos em batelada e em escala piloto. Ensaio em batelada objetivaram estudar a influência dos parâmetros de processo pH, tempo de contato e concentração de sólido adsorvente na remoção de íons Zn^{2+} a partir de uma solução com concentração inicial de 10 mg.L^{-1} . A partir das melhores condições encontradas, a isoterma de equilíbrio do sistema foi construída e o ajuste dos dados experimentais aos modelos não lineares de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips foi verificado. Ensaio em planta piloto foram realizados a fim de identificar a curva de ruptura do sistema. No processo de adsorção contínuo em leito fixo, foram avaliadas diferentes condições operacionais, variando-se a vazão de alimentação (15 e 20 mL.min^{-1}) e a massa de adsorvente utilizada como recheio do leito (10 , 13 , 20 e 40 g). Os resultados apontaram como parâmetros ótimos de adsorção: pH igual a 6 , tempo de contato de 30 min e concentração de sólido adsorvente de 20 g.L^{-1} . O modelo de Sips apresentou o melhor ajuste dentre os modelos matemáticos estudados. O experimento realizado em planta piloto utilizando-se uma vazão de 15 mL.min^{-1} e massa de sólido sorvente de 40 g , obteve os melhores resultados dentre as condições analisadas, apresentando tempo de ruptura e exaustão do leito aos 5 e 90 min , respectivamente.

Palavras chave: Adsorção; carvão ativado; zinco; batelada; planta piloto.

ABSTRACT

Zinc is one of the most used metals in surface treatment processes. The effluents contaminated with zinc, generated in these processes, bring concern due to the large volumes, high toxicity, persistence and accumulation. This study evaluated the removal of zinc ions from aqueous solutions, through adsorption by commercial activated carbon, using continuous (pilot plant) and bench scale. The batch experiments studied the influence of pH, contact time and adsorbent concentration in the removal of Zn^{2+} ions from a solution with initial concentration of 10 mg.L^{-1} . After achieving the best process parameters, the system's equilibrium isotherm was constructed, and the fit of experimental data to the nonlinear Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson and Sips models was verified. Pilot plant tests were carried out in order to identify the system's breakthrough curve. In the continuous fixed bed adsorption process, different operating conditions were evaluated by varying the feed flow (15 and 20 mL.min^{-1}) and the mass of adsorbent material used as filling (10 , 13 , 20 and 40 g). The results showed as the optimum parameters for adsorption: pH 6 , contact time of 30 min and adsorbent concentration of 20 g.L^{-1} . The Sips model presented the best fit among the mathematical models studied. The experiment conducted in a pilot plant, using a flow rate of 15 mL.min^{-1} and solid adsorbent mass of 40 g , had the best results among the examined conditions, with breakthrough and exhaust times of 5 and 90 min , respectively.

Keywords: Adsorption; activated carbon; Zinc; batch testing; pilot plant.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	3
2.1	Objetivo Geral	3
2.2	Objetivos específicos	3
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1	Corrosão	4
3.2	Galvanoplastia	5
3.3	Zinco	9
3.3.1	Características e Aplicações.....	9
3.3.2	Requisitos Legais e efluentes gerados	10
3.4	Tratamento de efluentes para remoção de metais.....	13
3.5	Sorção	15
3.5.1	Fisiossorção e Quimiossorção.....	17
3.5.2	Análise do processo de sorção.....	19
3.5.3	Processo contínuo de sorção – Leito Fixo	26
3.5.4	Materiais sorventes	29
3.6	Carvão ativado.....	30
4	METODOLOGIA	33
4.1	Materiais e reagentes	33
4.2	Equipamentos	34
4.3	Análises.....	34
4.4	Estudos de adsorção em equilíbrio	35
4.4.1	Efeito do pH.....	36

4.4.2	Efeito do Tempo de contato	37
4.4.3	Efeito da concentração de sólido adsorvente	37
4.4.4	Isotermas de equilíbrio de adsorção	37
4.4.5	Definição dos modelos de Isotermas	38
4.5	Estudos de adsorção em planta piloto.....	39
4.5.1	Descrição da planta e interface gráfica.....	39
4.5.2	Realização dos ensaios.....	44
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1	Estudos de adsorção em equilíbrio	45
5.1.1	Efeito do pH.....	45
5.1.2	Efeito do Tempo de contato	47
5.1.3	Efeito da concentração de sólido adsorvente	49
5.1.4	Isotermas de equilíbrio de adsorção	51
5.1.5	Modelos de Isotermas	52
5.2	Ensaio em Planta Piloto.....	55
5.3	Dificuldades Experimentais	59
6	CONCLUSÕES.....	60
7	REFERÊNCIAS.....	62
8	ANEXOS	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama esquemático do processo de Galvanização.	7
Figura 2. Galvanização eletrolítica.	8
Figura 3. Distribuição das camadas de revestimento de Zn.	9
Figura 4. Percentual de Análises acima dos limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 357 (2005) para Águas doces – Classes 1 e 2.	12
Figura 5. Transformação do mecanismo de sorção.	16
Figura 6. Classes de Isotermas de Sorção descritas por GILES <i>et al.</i> (1960).	20
Figura 7. Interações partícula-partícula e partícula-sorvente.	21
Figura 8. Isotermas de Sorção segundo UNDIN (2011).	23
Figura 9. Perfil de Concentração da solução ao longo da altura do leito.	27
Figura 10. Curva de Ruptura típica para sorção em leito fixo.	28
Figura 11. Curva de Calibração para determinação da concentração da solução em função da Absorbância medida.	35
Figura 12. Fotografia da planta de testes de adsorção PTA/TI.	40
Figura 13. Fluxograma esquemático da planta de testes de adsorção PTA/TI.	40
Figura 14. Tela de monitoramento do processo.	43
Figura 15. Remoção de íons Zn^{2+} em função da variação do pH da solução.	45
Figura 16. Diagrama de equilíbrio Potencial – pH para o sistema zinco-água a 25°C. ...	46
Figura 17. Remoção de íons Zn^{2+} em função da variação do tempo de contato entre a solução e o sólido adsorvente.	48
Figura 18. Remoção de íons Zn^{2+} e concentração final da solução em função da variação da concentração de adsorvente.	50
Figura 19. Isoterma de equilíbrio para o sistema carvão ativado-zinco.	51
Figura 20. Ajuste dos dados experimentais aos modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips.	53
Figura 21. Curvas de Ruptura para concentração inicial de 10 mg.L ⁻¹	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Potenciais de Eletrodo para diferentes Metais	6
Tabela 2. Concentrações máximas de zinco permitidas por lei.....	11
Tabela 3. Modelos matemáticos de Isotermas de sorção.....	24
Tabela 4. Componentes da planta PTA/TI.....	42
Tabela 5. Relação de módulos NUDAM	43
Tabela 6. Parâmetros do ajuste das Isotermas aos diferentes modelos matemáticos avaliados.....	53

1 INTRODUÇÃO

Um dos grandes problemas que degrada os materiais metálicos é a corrosão. Uma vez corroídos, esses materiais perdem suas propriedades mecânicas, têm sua qualidade reduzida, tornando-se inadequados para função a que foram designados. Em equipamentos ou estruturas de grande porte ou de difícil acesso, a manutenção e a substituição de peças ou estruturas danificadas pela corrosão tornam-se muito difícil e onerosa (BARDAL, 2003; GENTIL, 1982).

A galvanoplastia é um tipo de tratamento de superfícies que serve para proteger os materiais da corrosão através da aplicação de revestimentos que formam uma barreira entre o metal e o meio corrosivo (CASCIANO, 2009). O termo específico “Galvanização” é utilizado para tratar de processos galvânicos que utilizam o zinco como material de recobrimento. A aplicação do zinco sobre uma superfície metálica traz uma série de vantagens como a proteção catódica conferida ao ferro, durabilidade, resistência, custo competitivo, entre outras (ABCEM, 2008).

O mercado de aço galvanizado é bastante consolidado e segundo COOK (2013), o consumo de aço galvanizado na Europa foi, em média, 14 kg/pessoa em 2012, sendo de até 20 kg/pessoa em países como a Áustria. Apesar de o Brasil ter um consumo bem menor que os países da Europa, entre 2008 e 2013 o consumo de aço galvanizado aumentou de 1,6% para 3% em relação à produção total e as perspectivas são de que a indústria de galvanização no Brasil, principalmente o ramo de galvanização a quente, deve apresentar crescimento entre 7,5% e 9,5% nos próximos anos (IBRAM, 2013).

Além da utilização na metalurgia, o zinco é largamente utilizado em outros ramos da indústria como fotografia, cerâmica, fertilizantes, baterias, alimentos, entre outros. Esse metal é um dos elementos essenciais que atua como ativador de enzimas no corpo humano e sua deficiência pode causar severos danos à saúde. No entanto, em níveis elevados essa substância se torna tóxica. A intoxicação por zinco pode gerar deficiência de cobre, levando à anemia. Além disso, pode causar muitos outros danos como microcitose dos glóbulos vermelhos, redução de imunidade, distúrbios gastrointestinais, entre outros (USEPA, 2005).

Apesar de todos os benefícios trazidos pelo processo galvânico, tais processos são grandes geradores de efluentes contaminados com metais pesados, como o zinco. Principalmente quando se trata de empresas de pequeno porte, os lançamentos desses efluentes muitas vezes são realizados sem tratamento, ultrapassando os limites da legislação (SCHAEFER, 2013). O tratamento desses efluentes contaminados torna-se uma grande preocupação ambiental devido à sua persistência e não biodegradabilidade, podendo se acumular em elementos da cadeia alimentar, trazendo problemas aos organismos aquáticos e à saúde humana (KAZEMIPOUR *et al.*, 2007).

Muitos métodos de remoção podem ser utilizados industrialmente no tratamento de efluentes: precipitação eletroquímica, ultrafiltração, troca iônica, osmose inversa, flotação, eletrodialise, entre outros. O tratamento mais comumente aplicado para remoção de metais pesados é a precipitação e/ou coagulação/floculação do efluente. No entanto, a grande desvantagem desses métodos é a grande quantidade de lodo formado, trazendo problemas quanto ao condicionamento e disposição (VAZ, 2009; LEHMANN *et al.*, 1999). Muitas das técnicas disponíveis são limitadas pela baixa eficiência ou pelo alto custo.

Nesse cenário, a sorção surge como excelente alternativa para remoção de metais pesados, devido à elevada eficiência de remoção associada a pequenos volumes de lodo e resíduo sólido. Além disso, permite a recuperação dos metais através da aplicação do processo de dessorção, tornando possível o reaproveitamento dos metais e a reutilização da água, combinando os benefícios ambientais e econômicos para a indústria e sociedade (SULAIMAN *et al.*, 2011; ERTO *et al.*, 2013).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral do presente estudo consiste em avaliar a remoção de íons zinco de águas contaminadas através da realização de ensaios de sorção em escala laboratorial e piloto, como alternativa de tratamento para efluentes de setores industriais como o da galvanoplastia, simulando o processo industrial.

2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos do presente estudo constituem-se em:

- a) Estudo experimental em batelada do efeito do pH, tempo de contato e concentração de sólido sorvente na remoção de íons zinco a partir de efluente sintético utilizando carvão ativado como sorvente;
- b) Estudo da isoterma de equilíbrio do sistema e verificação do ajuste a modelos matemáticos conhecidos;
- c) Realização de ensaios em escala piloto utilizando efluente sintético. Estudo de diferentes condições experimentais e construção de curvas de ruptura para análise do processo contínuo de sorção de zinco.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordados fundamentos teóricos relevantes ao tema de estudo: fenômeno da corrosão; processo de galvanoplastia e aplicação; características do elemento químico zinco (importância, riscos relacionados e requisitos legais); tipos de tratamento de efluentes utilizados; sorção (mecanismos relacionados, análise do processo através de isotermas de sorção e curvas de ruptura, tipos de sorventes utilizados) e carvão ativado aplicado como sólido sorvente.

3.1 Corrosão

Segundo POLITO (2006), o qual comparou as definições estabelecidas por diversos autores, o fenômeno da corrosão representa um ataque à superfície de um material metálico devido a uma reação com o ambiente em que se encontra. Isso ocorre porque os únicos elementos estáveis sob a forma metálica são os metais nobres. Todos os outros metais possuem maior estabilidade sob a forma de minérios, e apenas através de processos que fornecem energia, são transformados para forma metálica. Assim, cada vez que uma dessas substâncias encontra-se na forma metálica e tende a retornar à forma mais estável, acontece a corrosão.

Os mecanismos de corrosão podem ser divididos, de acordo com PONTE (2003), em corrosão química e eletroquímica. A corrosão química ocorre quando “o metal reage com meio não iônico”, ou seja, não há transferência de elétrons e sim a ação de um agente químico sobre o material. Já o processo eletroquímico tem como característica o transporte de elétrons através de um eletrólito.

A corrosão é um mecanismo que danifica os materiais, alterando características e causando perda de resistência mecânica, elasticidade, ductilidade, além de prejudicar a qualidade estética. A forma como a corrosão danifica o material varia de acordo com o tipo de ambiente corrosivo, com a geometria do material, com as condições em que a superfície do material se encontra (rugosidade, limpeza) e com a combinação de outros mecanismos (BARDAL, 2004). Uma das formas de evitar o contato entre o metal e o

meio corrosivo é revestir esse metal com uma camada protetora, como é realizado nos processos de galvanoplastia.

3.2 Galvanoplastia

Um dos maiores avanços da tecnologia foi a descoberta de que um material pode ser protegido do ataque do ambiente externo, através da aplicação de uma cobertura orgânica, inorgânica ou metálica, a qual serve para conservar a funcionalidade e vida útil da peça, componente ou equipamento (KANANI, 2004).

PEREIRA (2008) descreve o processo de galvanoplastia como um ramo da indústria metal-mecânica, o qual realiza a proteção superficial de peças de diferentes materiais através da deposição de uma camada metálica realizada por meio de processos químicos ou eletroquímicos.

Apesar de o processo de galvanoplastia ser aplicável a diferentes tipos de materiais, o revestimento de peças metálicas através deste método é o mais citado. ROMANO (2006) descreve que a finalidade da galvanoplastia consiste em realizar um acabamento final nas peças de metal. SILVA (2009) explica que o processo serve para revestimento eletrolítico de uma peça de metal, protegendo o mesmo. Dentre as vantagens deste tratamento de superfície estão a melhora na condutividade, o auxílio na soldagem, a melhora da aparência, a redução do atrito e o aumento da resistência da peça.

Diferentes tipos de metais podem ser utilizados como revestimento em um processo de galvanoplastia: cobre, ouro, prata, níquel, zinco, entre outros (WATT e PHILIP, 2005). De acordo com ZEMPULSKI e ZEMPULSKI (2007), utiliza-se o termo “Galvanização” quando o metal utilizado para recobrimento da peça é o zinco. A demanda por aços galvanizados é bastante significativa em diversos setores como indústria automobilística, utensílios domésticos e construção civil (ANDRADE *et al.*, 2000).

ALMEIDA (2010) explica porque o recobrimento por uma camada de zinco confere proteção ao ferro. A Tabela 1 mostra os potenciais de eletrodo para diferentes metais. O metal mais anódico, ou seja, com potencial de eletrodo mais negativo atua como “ânodo de sacrifício”, ou seja, se oxida para proteger o metal menos anódico.

Assim, o revestimento com zinco apresenta uma vantagem em relação a outros tipos de revestimentos, pois além da proteção por barreira, fornece também essa “proteção catódica”.

Tabela 1. Potenciais de Eletrodo para diferentes Metais

Metal	Potencial de Eletrodo	
Magnésio	-2,34	
Alumínio	-1,67	
zinco	-0,762	ANÓDICOS
Cromo	-0,71	
Ferro	-0,44	
Cádmio	-0,402	
Níquel	-0,25	
Estanho	-0,136	
Chumbo	-0,126	
Cobre	+ 0,345	
Prata	+ 0,8	
Ouro	+ 1,68	

Fonte: Adaptado de Almeida (2010).

Um dos principais problemas dos processos de galvanização é a geração de efluentes líquidos contaminados, devido às diversas etapas de lavagem que ocorrem durante o processo. Mesmo os banhos realizados antes da aplicação da camada de zinco são contaminados pelo metal. Isso ocorre, pois algumas peças não ficam perfeitamente acabadas, retornando ao começo do processo, contaminando, assim, os banhos. A Figura 1 mostra as etapas do processo de galvanização.

A primeira etapa trata-se de um tratamento mecânico da peça para remoção de camadas pesadas de ferrugem, excesso de material, crostas de soldagem e camadas defeituosas. Após a limpeza, a peça passa por uma etapa chamada de desengraxe, a qual consiste na remoção de óleos e graxas, sendo fundamental para a etapa posterior, a decapagem. O processo de decapagem consiste em banhos de solução ácida que servem para remover óxidos, cascas de óxidos e carepas. Durante a fluxagem, o material é

colocado em contato com uma camada de sal fundido chamada fluxante. Após a fluxagem ocorre a etapa de galvanização, propriamente dita, para então ser dado o acabamento final (PEREIRA, 2008; ZEMPULSKI e ZEMPULSKI, 2007; MAASS e PEISSKER, 2011; ALMEIDA, 2010).

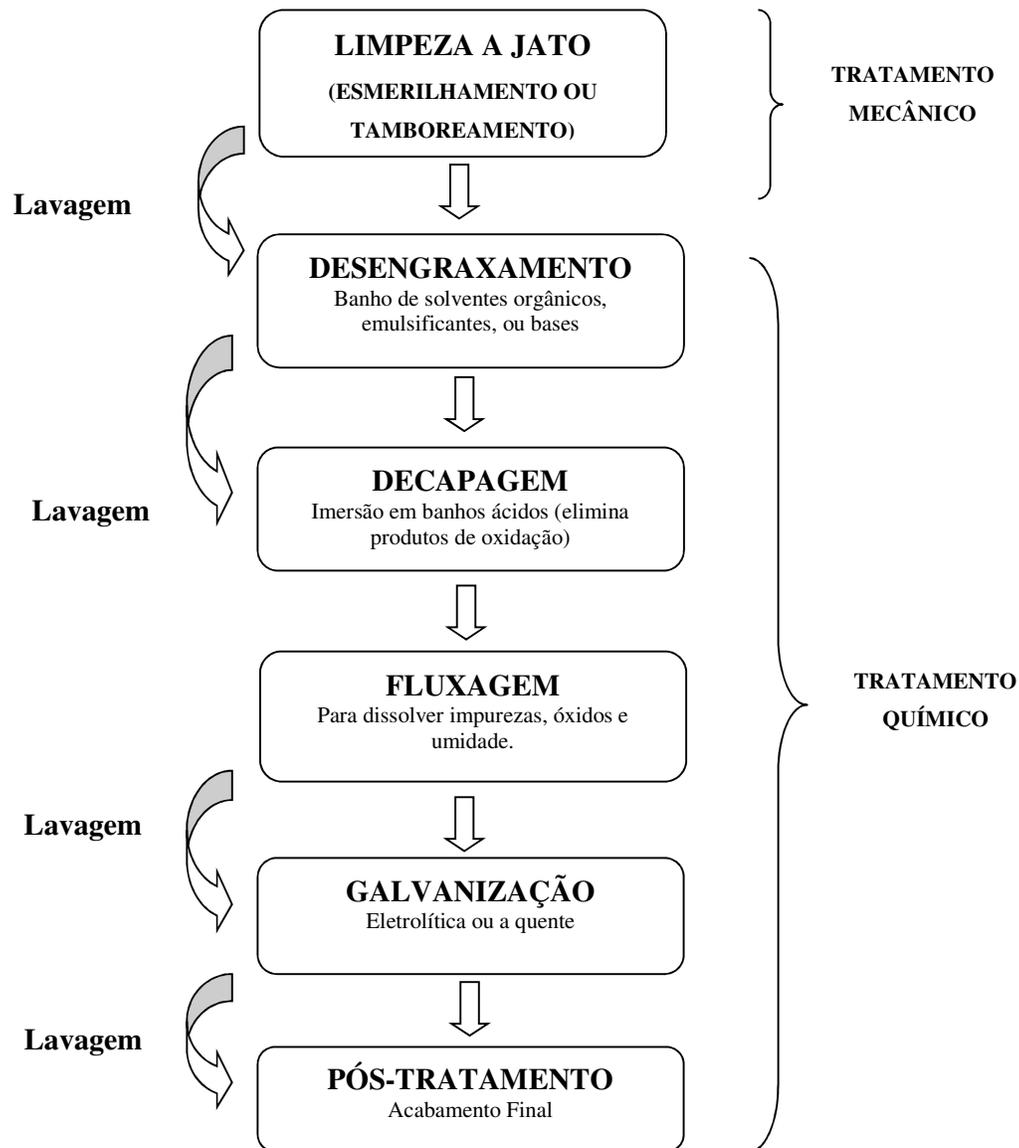


Figura 1. Diagrama esquemático do processo de Galvanização.

A Figura 2 representa a eletro galvanização, a qual consiste em um processo no qual no ânodo fica o zinco metálico e no cátodo o aço a ser galvanizado. Ambos são mergulhados em uma solução de sulfato de zinco, a qual serve como eletrólito para

transportar a corrente. Uma corrente contínua é aplicada ao sistema. O zinco metálico é oxidado a Zn^{2+} no ânodo e se dissolve na solução. No cátodo ocorre a redução dos íons Zn^{2+} da solução, que recebem dois elétrons e se depositam na superfície do aço como Zn metálico (Zn^0). No ânodo, ocorre a eletrólise da água, liberando hidrogênio e oxigênio (GALVINFO CENTER, 2011; ROMANO, 2006).

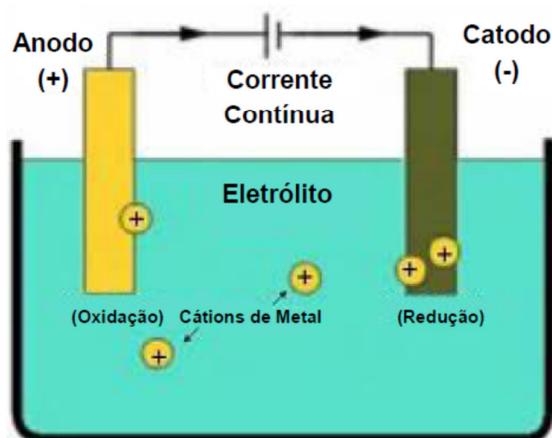


Figura 2. Galvanização eletrolítica.

Fonte: GalvInfo Center (2011).

ALMEIDA (2010) explica o processo de zincagem por imersão a quente. Neste processo, o substrato é imerso em um banho de zinco líquido dentro de uma cuba metálica ou cerâmica, a uma temperatura entre 440 e 470°C. Como a temperatura de fusão do zinco é de 419,53°C, a velocidade da reação entre o zinco e o ferro é muito rápida no começo, onde é formada grande parte da espessura, ficando mais lenta depois desse período. As diferentes velocidades de reação formam diferentes ligas de Zn-Fe ao longo da camada protetora. A Figura 3 apresenta a micrografia de revestimento do metal, onde se pode observar a distribuição das camadas sobre o substrato de aço.

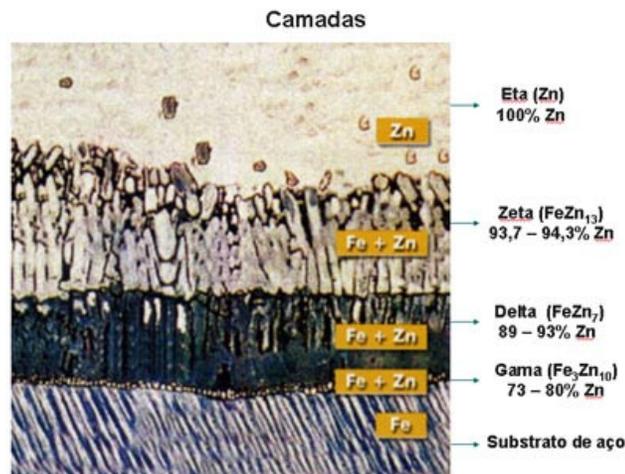


Figura 3. Distribuição das camadas de revestimento de Zn.

Fonte: Portal da Galvanização.

Dentre as vantagens do processo de zincagem por imersão a quente, estão: simplicidade do processo; pleno revestimento da peça; proteção adicional pela formação de uma película protetora devido à ação catódica do zinco.

3.3 Zinco

3.3.1 Características e Aplicações

O zinco puro é um elemento do grupo 12 da tabela periódica, pertencente ao grupo dos metais de transição, cujo número atômico é igual a 30 e massa atômica a 65,4 uma. Em temperatura ambiente, se encontra no estado sólido, possui massa específica de 7,133 g.cm⁻³ e ponto de fusão baixo quando comparado a outros metais. Apresenta coloração branca azulada e possui cinco isótopos estáveis. Quando em forma de metal é muito brilhante, mas reage rapidamente com o oxigênio do ar, formando um óxido de zinco, que cobre a superfície. Por ser bastante reativo, não reage apenas com o ar, mas também com outros elementos, formando diversos compostos (GRAY, 1974).

GRAY (1974) aponta como uma das principais características do zinco, o seu papel de elemento essencial, sendo fundamental para o crescimento de todo ser vivo. Em pequenas quantidades, intervém no metabolismo de proteínas e ácidos nucleicos,

estimula a atividade de mais de 300 enzimas, colabora no bom funcionamento do sistema imunológico, é necessário para cicatrização dos ferimentos, nas percepções do sabor e olfato e na síntese do DNA.

Diversos ramos da indústria utilizam o zinco como matéria-prima: utilizado em produtos alimentícios como cereais, vitaminas e sopas; combinado com outros elementos para confecção de tintas brancas e amarelas, produtos cerâmicos, borracha, corantes e fertilizantes; utilizado na fabricação de xampus, desodorantes, tratamento de acne e pé-de-atleta; amplamente utilizado na composição de protetores solares, por barrar a radiação, e na proteção contra corrosão (LEW, 2008). Apesar dessa ampla gama de usos, verifica-se que a principal aplicação do zinco (aproximadamente 50% do consumo mundial) está na sua utilização como revestimento do ferro através de processos galvânicos (ZHANG, 1996).

Embora seja vital em pequenas quantidades, a ingestão de zinco acima dos limites necessários pode ter efeitos tóxicos. A Ficha de Informações Toxicológicas do zinco, elaborada pela Divisão de Toxicologia, Genotoxicidade e Microbiologia Ambiental da CETESB (2012), mostra que essa toxidade pode ser aguda, provocando cólicas estomacais, náuseas e vômitos, ou crônica (a qual ocorre pelo consumo prolongado de quantidades moderadamente altas de zinco), podendo aumentar o risco de doença coronária, causar danos ao pâncreas e redução do colesterol bom (HDL - *High Density Lipoproteins*). Além disso, pode ocorrer interação antagônica entre zinco e cobre (redução da absorção de cobre), o que pode resultar na deficiência desse elemento, causando anemia.

Efeitos tóxicos do zinco em ambientes aquáticos são apontados por MARCANTONIO (2005), como a coagulação do muco sobre as brânquias dos peixes, causando asfixia. LENZI *et al.* (2011) citam as consequências de intoxicação por zinco em plantas, havendo redução do crescimento.

3.3.2 Requisitos Legais e efluentes gerados

A legislação brasileira estipula limites máximos de concentração de zinco em diferentes meios aquáticos. A Portaria 2914 do Ministério da Saúde (2011) dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo

humano e seu padrão de potabilidade. A Resolução CONAMA 396 (2008) define o enquadramento e padrão de qualidade das águas subterrâneas. Na Resolução CONAMA 357 de 2005, encontra-se a classificação dos corpos de água de acordo com sua utilização e os padrões de qualidade para cada classe. O padrão brasileiro de lançamento de efluentes é definido pela Resolução CONAMA 430 de 2011. A Resolução CONSEMA 128 de 2006 estipula o padrão de lançamento de efluentes para o estado do Rio Grande do Sul. A Tabela 2 descreve o que a legislação brasileira estipula em relação ao zinco.

Tabela 2. Concentrações máximas de zinco permitidas por lei.

Meio	Concentração Máxima	Legislação Correspondente	
Água potável (Padrão de potabilidade)	5 mg.L ⁻¹	Portaria Ministério da Saúde 2914 (2011)	
Água subterrânea	Consumo humano	5000 µg.L ⁻¹	
	Dessedentação de animais	24000 µg.L ⁻¹	Resolução CONAMA 396 (2008)
	Irrigação	2000 µg.L ⁻¹	
	Recreação	5000 µg.L ⁻¹	
Água doce	Classe 1 e 2	0,18 mg.L ⁻¹	
	Classe 3	5 mg.L ⁻¹	
Água salina	Classe 1	0,09 mg.L ⁻¹	Resolução CONAMA 357 (2005)
	Classe 2	0,12 mg.L ⁻¹	
Água salobra	Classe 1	0,09 mg.L ⁻¹	
	Classe 2	0,12 mg.L ⁻¹	
Efluentes	5 mg.L ⁻¹	Resolução CONAMA 430 (2011)	
	2 mg.L ⁻¹	Resolução CONSEMA 128 (2006)	

NETO *et al.* (2008) estudaram efluentes provenientes de diversas indústrias de galvanização a quente localizadas no estado de Minas Gerais. A média de concentração do efluente gerado por estas empresas foi de 35 g.L⁻¹ de zinco. Dados da CETESB analisados por COSTA *et al.* (1999) mostram a composição média de efluentes de galvano. A concentração de zinco média encontrada foi de 22,3 mg.L⁻¹, sendo que algumas indústrias apresentaram concentrações de até 260 mg.L⁻¹. Como se pode perceber, as concentrações de zinco encontradas estão muito acima do padrão de lançamento permitido pela legislação.

Dentre os parâmetros analisados no Monitoramento das Águas da Bacia Hidrográfica do Rio dos Sinos, realizado pela FEPAM (RS), está a concentração de metais pesados. A Figura 4 apresenta a frequência com que as análises das águas de cada corpo hídrico pertencente à bacia, apresentam-se acima dos limites máximos de concentração estabelecidos pela Resolução CONAMA 357 (2005).

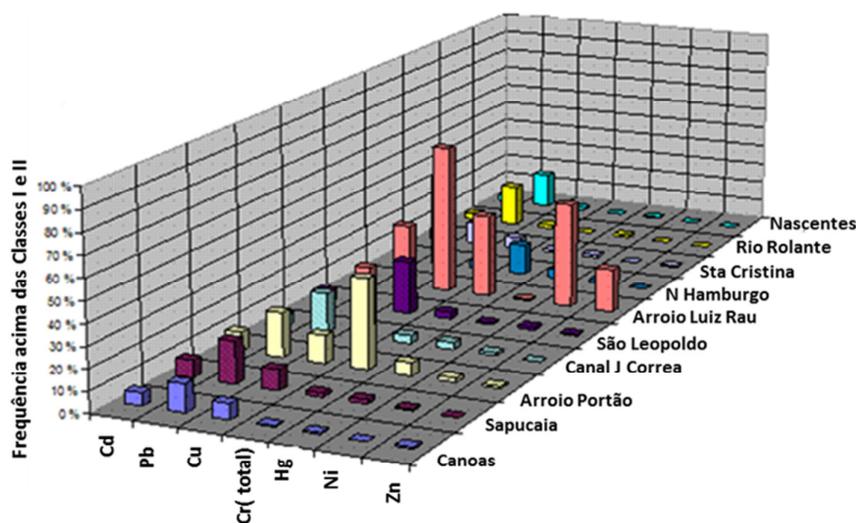


Figura 4. Percentual de Análises acima dos limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 357 (2005) para Águas doces – Classes 1 e 2.

Fonte: site da FEPAM.

Os resultados obtidos no Arroio Luiz Rau apresentam a maior frequência para o zinco (entre outros metais pesados). O relatório da FEPAM indica que o arroio pertence

à região central de Novo Hamburgo, a qual possui metalúrgicas que utilizam o processo da galvanoplastia, e aponta estas indústrias como as potenciais fontes geradoras desta contaminação.

Para que o processo de galvanoplastia não seja limitado pela alta contaminação de seus efluentes, é necessária a aplicação de técnicas de tratamento de efluentes que garantam o atendimento da legislação.

3.4 Tratamento de efluentes para remoção de metais

Diferentes métodos podem ser utilizados para o tratamento de efluentes contendo metais pesados: precipitação química, coagulação–floculação, troca iônica, processos de filtração por membranas, tratamentos eletroquímicos, flotação, adsorção, entre outros (LEWINSKY, 2007; FÉRIS, 2001; COSTA, 2000). Alguns dos métodos mais utilizados e em ascensão são descritos a seguir:

a) Precipitação Química

O processo de precipitação química é realizado através da adição de uma solução básica até o efluente atingir um pH mínimo de solubilização, fazendo com que os íons metálicos precipitem na forma de hidróxidos (LEWINSKY, 2007). No entanto, muitas vezes, o precipitado formado pela alteração do pH é frágil e instável. Devido a isso, este processo é geralmente associado a etapas de coagulação e floculação. A adição de agentes coagulantes, que são geralmente sais inorgânicos (sais trivalentes de Fe e Al com maior frequência), causa a aglomeração das partículas. A adição de floculantes sobre as partículas já coaguladas provoca a formação de flocos, os quais sedimentam (BRATBY, 2006).

Dentre todos os métodos, a precipitação química é o mais utilizado por ser o método mais econômico e simples, porém gera grande volume de lodo e nem sempre atinge a eficiência necessária para que o efluente se enquadre nos padrões legais, exigindo assim, um tratamento complementar (COSTA *et al.*, 2000).

b) Troca iônica

O processo de troca iônica consiste na passagem do efluente contaminado através de um leito de resinas. Desta forma ocorre a troca dos íons metálicos presentes na solução pelos íons contidos na resina, os quais não possuem características de periculosidade. Dessa forma os contaminantes são removidos do efluente e através da regeneração da resina, os íons metálicos são liberados em um volume muito menor que o original.

Existem dois tipos de resinas: trocadoras de cátions e trocadoras de ânions. As resinas trocadoras de cátions são portadoras de íons sódio ou hidrogênio, e durante o tratamento, retêm os cátions presentes no efluente, liberando os íons originais de sua estrutura. O mecanismo das resinas trocadoras de ânions é similar. No entanto, estas resinas retêm ânions, trocando pelos íons hidroxila de sua estrutura.

As resinas de troca iônica são sólidas, e dessa forma, o processo é realizado na interface sólido-líquido, e geralmente em leito fixo. Alguns fatores devem ser considerados para avaliar a viabilidade da utilização da troca iônica, como por exemplo, o custo e vida útil da resina, tamanho da planta e automação requerida, custos de regeneração, custo de disposição dos resíduos da regeneração, basicidade e acidez das resinas.

c) Processo de separação por membranas

O processo geral consiste na passagem de uma solução contaminada através de uma membrana, onde ocorre a separação da solução em permeado e concentrado. Para remoção de íons metálicos geralmente se utiliza a osmose inversa (OI) ou nanofiltração (NF). A OI é um processo de dessalinização de água que utiliza membranas permeáveis à água, porém praticamente impermeáveis ao sal. As membranas de NF apresentam características similares, mas permitem a passagem de sais monovalentes e, em função da presença de grupos iônicos fixos na membrana, retém íons multivalentes e moléculas de massa molar média.

d) Flotação

O processo de flotação ocorre através da utilização de bolhas de ar que se aderem às partículas sólidas da solução, carregando-as para a superfície devido à

diferença de densidade entre o aglomerado bolha-partícula e a solução líquida. Diferentes tipos de flotação podem ser aplicados, variando-se a forma com que as bolhas são formadas: (mecanicamente, cavitação, injeção de ar, entre outras).

Para que o processo de flotação seja útil na remoção de sólidos pesados, é necessária a utilização de alguns complementos: adição de bases para formação de hidróxidos; adição de surfactantes ou compostos orgânicos que permitam a flotação de íons; adição de agentes coagulantes e floculantes; adição de sorventes que agem como partículas transportadoras (FÉRIS, 2001).

e) Sorção

A sorção surge como uma técnica versátil, com operação simples e efetiva para a remoção de metais pesados presentes em efluentes industriais (ACHARYA *et al.*, 2009; GARG *et al.*, 2009). Tradicionalmente, o carvão ativado é empregado como sorvente, pois sua eficiência de remoção é superior a 99% para alguns metais. O processo de sorção será estudado com mais detalhes no item 3.5.

3.5 Sorção

O termo **sorção** é utilizado quando o mecanismo de retenção de uma partícula em outra fase não é especificamente conhecido. Este processo pode ocorrer entre dois líquidos, um gás e um líquido, um gás e um sólido e um sólido e um líquido, sendo a fase que sorve (retém), chamada de sorvente e a substância retida/sorvida, chamada de sorbato.

SPARKS (2005) explica que o processo de sorção pode ocorrer entre uma solução e um sólido sorvente através da adsorção (complexação de uma substância na superfície ou interface do sólido), precipitação superficial (quando as partículas formam uma estrutura tridimensional na superfície do sólido) ou polimerização (formação de pequenas espécies inorgânicas multinucleares, como dímeros ou trímeros).

Geralmente, o processo de sorção é dividido em apenas dois mecanismos: **adsorção**, quando o fenômeno ocorre apenas na superfície, e **absorção**, quando ocorre a incorporação do soluto na estrutura do sólido (FÉRIS, 2001). Os fenômenos de

nucleação, polimerização e precipitação superficial acabam sendo considerados como derivações desses dois mecanismos.

Segundo SPARKS (2005), dependendo do número de sítios disponíveis para adsorção, da força da ligação entre a partícula e o sólido e do grau de saturação da solução, pode haver uma continuidade entre os processos de adsorção e precipitação superficial. Isso pode ocorrer através dos diferentes modos descritos a seguir.

- a) Polimerização de complexos metálicos se formando na superfície do sólido;
- b) Precipitação homogênea (se a solução estiver saturada e a superfície do sorvente agir como um sítio de nucleação);
- c) Quando a adsorção forma uma cobertura total da superfície (a sorção pode continuar ocorrendo nos sítios da monocamada formada, causando precipitação superficial);
- d) Quando há formação de um co-precipitado (quando o precipitado consiste em uma espécie química constituída tanto da solução, quanto da dissociação do sólido sorvente).

A Figura 5 mostra que enquanto a ligação entre os íons da solução ocorre em sítios específicos do sólido, caracteriza-se a adsorção. Quando a quantidade de íons adsorvidos na superfície aumenta, ocorre a nucleação e formação de diferentes agregados na superfície. Aumentando a cobertura da superfície a taxas ainda mais altas, sucede a precipitação ou formação de aglomerados (SPARKS, 2005).

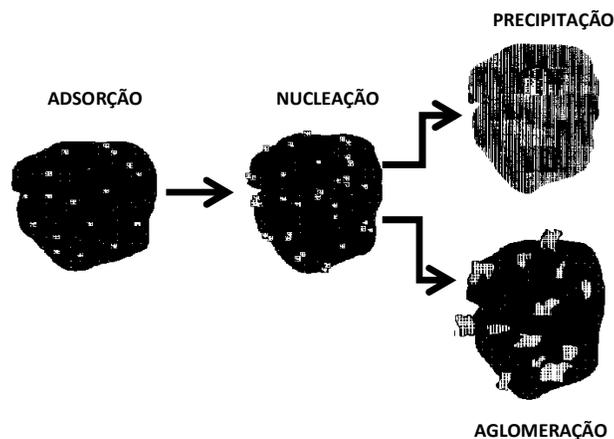


Figura 5. Transformação do mecanismo de sorção.

Fonte: Adaptado de SPARKS (2005).

Pode-se utilizar a sorção para remoção de um soluto de uma solução, remoção de um solvente de uma fase sólida ou ainda, para aplicação de um soluto em uma superfície (SPARKS, 2005). A força motriz que gera a transferência de uma fase para outra é a diferença de concentração entre a superfície do sorvente e o fluido (VALENCIA, 2007). O processo pode ser aplicado para purificação da água, ar e solo (ZANELLA, 2012), sendo muito utilizado no processo de tratamento de efluentes devido à elevada eficiência (FÉRIS, 2001), inclusive na remoção de metais pesados como cádmio, cobre, chumbo, níquel e zinco (FIKE, 2001).

Diversos estudos investigam a sorção como solução para diferentes problemas ambientais e que podem afetar a saúde humana. HARO (2013) estudou a sorção em carvão ativado como alternativa para tratamento de soluções aquosas contendo o monômero bisfenol – A, o qual provoca diversas doenças em seres humanos e animais, e observou a remoção de até 90% do poluente. CLAUDINO (2003) observou grande potencial de remoção de fenol de soluções aquosas, utilizando carvão ativado fabricado a partir de turfa. NGOH (2006) verificou a eficiência de remoção de metais pesados utilizando fibra de cinza e encontrou percentuais entre 71% para Ni^{2+} e 99% para Pb^{2+} , em condições ótimas. Outro exemplo de aplicação do mecanismo de sorção foi apresentado por BELLINE (2009), o qual estudou a utilização de rocha basáltica como sorvente de rejeitos radioativos, buscando uma alternativa para disposição destes materiais.

3.5.1 Fisiossorção e Quimiossorção

Os sólidos sorventes se caracterizam pela presença de grupos funcionais superficiais, ou seja, possuem moléculas ligadas à sua superfície, compostas por elementos reativos que podem estar expostos a um fluido. Esses grupos podem ser orgânicos, como fenila, carboxila e carbonila, ou inorgânicos, incluindo óxidos metálicos e hidróxidos (SPARKS, 2005). Quando esses sólidos são colocados em contato com a água, ocorre a ionização dos grupos funcionais da superfície, que reagem com os íons da solução. A complexação entre os grupos funcionais e os íons da solução pode ser externa (esfera externa) quando moléculas de água estão presentes entre a

ligação, e/ou interna (esfera interna), quando há perda de água e o íon fica diretamente ligado à superfície (FÉRIS, 2001).

O mecanismo de esfera externa caracteriza o processo de sorção física ou fisiossorção. Neste caso, o processo acontece de forma rápida e reversível, pois as forças de ligação envolvidas são fracas, como as forças eletrostáticas ou de Van der Waals, e a sorção ocorre em toda superfície do sólido sorvente, sem preferência (sorção não específica). Devido ao fato de não haver ligação química, a fisiossorção só é possível se os íons da solução e a superfície do sólido tiverem cargas opostas. Esse mecanismo de sorção é exotérmico, com entalpia baixa, ocorrendo facilmente em baixas temperaturas (BELLINE, 2009).

O mecanismo de esfera interna está associado à sorção química ou quimiossorção. Neste caso, ocorrem fortes ligações, de alta energia, entre os grupos funcionais e os íons da solução. A quimiossorção se caracteriza por uma alta especificidade, pois só acontece nos sítios específicos da estrutura do sólido, onde há possibilidade de ligação química covalente ou iônica. Assim, a formação dos compostos é considerada irreversível, pois apesar de ser uma reação exotérmica, necessita de uma alta energia de ativação, tornando o processo bastante lento e possuindo entalpia elevada (BELLINE, 2009). A sorção química não depende da carga original do íon, pois pode aumentar, diminuir, neutralizar ou inverter a carga dos íons (SPARKS, 2005).

Apesar de diferentes, a quimiossorção e a fisiossorção podem ocorrer simultaneamente. Análises macroscópicas como o efeito da força iônica no meio podem ser utilizadas para interpretar qual o mecanismo de sorção predominante. Se o aumento da sorção for proporcional ao aumento da força iônica, pode-se dizer que está ocorrendo a quimiossorção (SPARKS, 2005). No entanto, apenas análises microscópicas poderão dar certeza de qual mecanismo está ocorrendo, qual o nível molecular e qual a estrutura do complexo formado (FÉRIS, 2001). A Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), a Espectroscopia de Estrutura Fina de Absorção de Raios-X (XAFS) e a Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS) são exemplos de técnicas empregadas para analisar a sorção microscopicamente (KUSHWAHA *et al.*, 2012).

ZANELLA (2012) explica que se tratando de um processo mais rápido, que ocorre naturalmente em baixas temperaturas, com a possibilidade de formação de camadas sobrepostas, o mecanismo de sorção física é mais apropriado para aplicação

industrial, onde se necessita um processo contínuo de sorção, seguido da dessorção dos íons. No caso da galvanoplastia, pode-se regenerar o sólido sorvente e ainda reciclar os íons metálicos para os banhos.

3.5.2 Análise do processo de sorção

A medida da área superficial interna do sólido sorvente é de extrema importância no estudo da sorção. No entanto, segundo SCHETTINO (2004), não existe um método padrão para esta medida, podendo haver a interferência do tamanho de partícula do sorbato escolhido. No caso de partículas grandes, os espaços menores, não ocupados, não são contabilizados como sítios de sorção.

Para analisar o processo de sorção, utilizam-se, na maioria das vezes, as Isotermas de sorção. Essas isotermas descrevem estados de equilíbrio, representando a relação entre a “quantidade de substância sorvida por quantidade de sorvente (Q_e)”, dado em mg.g^{-1} , e :

- a) a pressão relativa, ou
- b) a concentração do sorbato em solução (C_e), dada em mg.L^{-1} .

GILES *et al.* (1960) dividiram as isotermas de Q_e x C_e em quatro classes, de acordo com a inclinação inicial, sendo que cada classe foi dividida em subgrupos de acordo com as outras características da curva. As quatro classes e alguns dos subgrupos são apresentados na Figura 6.

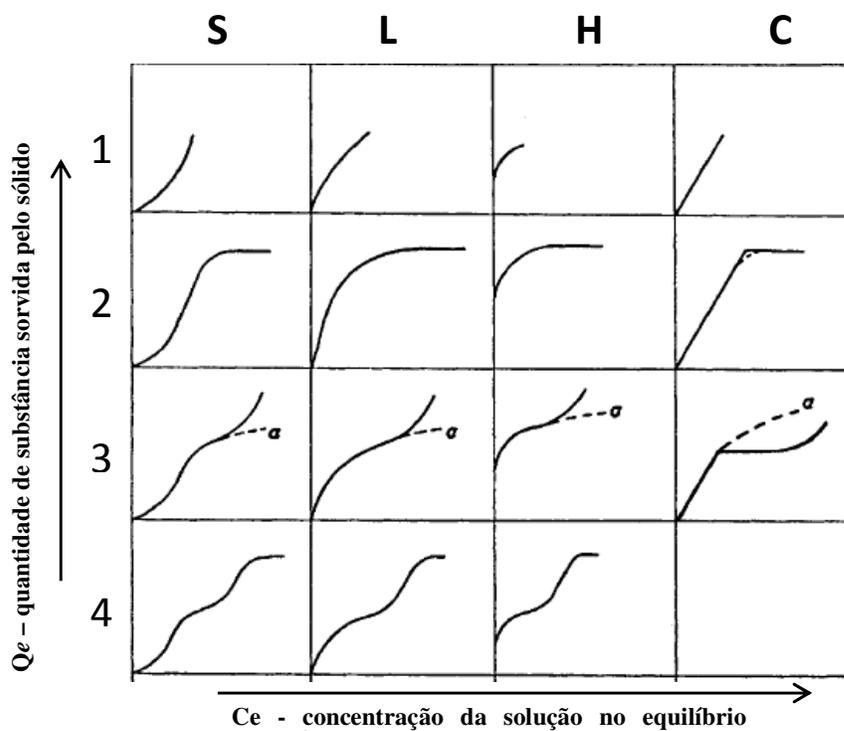


Figura 6. Classes de Isotermas de Sorção descritas por GILES *et al.* (1960).

Fonte: Adaptado de GILES *et al.* (1960).

De acordo com o comportamento de cada curva, tem-se uma ideia dos tipos de interações que ocorrem no sistema solvente-sorbato-sorvente. A inclinação da curva depende da taxa de adaptação do sólido sorvente conforme progride a sorção, ou seja, de como a disponibilidade dos sítios de sorção se comporta com o aumento da quantidade sorvida (GILES *et al.*, 1960).

A isoterma tipo L, também chamada de Isoterma de Langmuir, é a mais conhecida e a que descreve grande parte dos tipos de interação soluto-sorvente. Mostra uma inclinação acentuada no começo, a qual é gradualmente reduzida até atingir um patamar. A isoterma tipo H pode ser considerada como um caso especial da curva L, tendo praticamente as mesmas características, mas representando um caso de extrema afinidade entre o sorvente e as partículas, tanto que mesmo em baixíssimas concentrações de solução, todo o soluto é sorvido. Esse comportamento é geralmente observado na sorção de micelas ou polímeros.

Observa-se um comportamento diferente para as Isotermas tipo S. A inclinação da curva vai se tornando cada vez maior conforme aumentam a quantidade sorvida e a

concentração da solução, até atingir um patamar. Esse comportamento indica que quanto mais partículas são sorvidas, mais facilmente ocorre a sorção, sugerindo a ocorrência da chamada “sorção cooperativa”. Como a sorção é menor em concentrações de solução mais baixas, entende-se que haja competição com as moléculas de solvente.

A diferença entre os comportamentos das Isotermas L, H e S também foi explicada por GILES *et al.* (1974) e é representada na Figura 7.

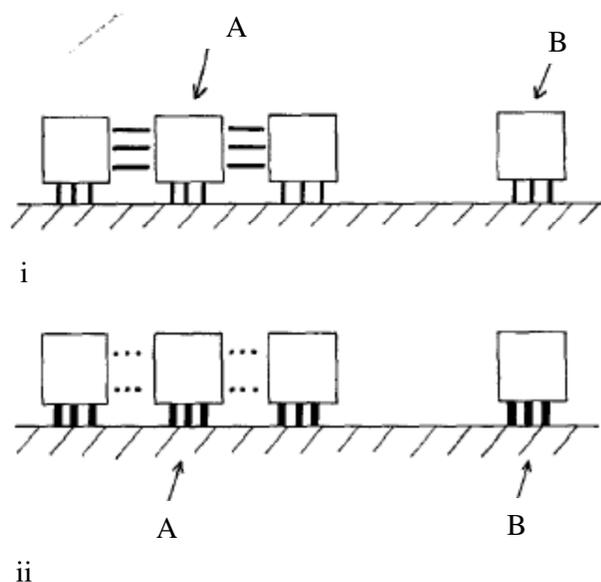


Figura 7. Interações partícula-partícula e partícula-sorvente.

Fonte: Adaptado de GILES *et al.* (1974).

Na situação **i** existem fortes interações entre as partículas em relação às interações partícula-sorvente, significando que a energia de ativação necessária para remover a partícula A do sítio de sorção é maior do que a energia necessária para remover a partícula B. Esse caso representa o fenômeno da sorção cooperativa, ou seja, quanto maior a concentração da solução, mais partículas serão sorvidas devido ao poder de atração partícula-partícula, gerando o comportamento observado nas curvas do tipo S. Como, neste caso, a sorção depende mais da atração entre as moléculas do que da interação com o sólido sorvente, se torna possível a formação de múltiplas camadas, pois a camada formada pelo sorbato gera novos sítios de sorção. Este tipo de interação permite uma orientação vertical das moléculas sorvidas.

Na situação **ii**, as forças de ligação entre as partículas são fracas, e a energia de ativação para remover as partículas A e B do substrato é idêntica. Desta forma, a estabilidade do sorbato nos sítios do sorvente não depende da concentração da solução e o fator predominante para que ocorra a sorção é a disponibilidade dos sítios do sorvente. Esse é o comportamento típico que gera as curvas do tipo L e H, onde a sorção se dá na superfície do sorvente, não havendo formação de múltiplas camadas.

Ainda têm-se as Isotermas do tipo C, nas quais a inclinação é constante durante toda a sorção até o momento da saturação, representando que os sítios disponíveis permanecem constantes durante o processo. Existe um conjunto de fatores necessários para que esse tipo de fenômeno aconteça: um sólido sorvente que possua poros com diferentes regiões de cristalinidade; alta afinidade entre a partícula e o sorvente e um alto poder de penetração do sorbato. Neste caso, as partículas possuem tanta atração pelo sorvente, que são capazes de quebrar as ligações internas da estrutura do sólido, criando novos sítios ativos, nunca antes penetrados pelo solvente. Assim, a sorção só é interrompida quando o sorbato encontra uma região do poro altamente cristalina e impenetrável.

Para um processo de sorção completo, todas as classes de Isotermas apresentam um patamar ou uma inflexão, isto é, o Subgrupo 1 representa uma sorção incompleta. Tanto o platô quanto a inflexão representam um degrau de saturação, mostrando que possivelmente os sítios da superfície original foram preenchidos e a continuidade do processo de sorção só será possível com o surgimento de novos sítios. Isso não significa que a monocamada foi completada apenas por íons da solução, podendo conter moléculas de solvente, ou aglomerados de partículas bloqueando os poros do sorvente.

A formação de um patamar ou de apenas uma inflexão vai depender da interação inter-partícula. Se as moléculas que compõe a monocamada tiverem maior atração pelo sólido do que por outras moléculas, uma grande barreira de energia terá que ser atravessada para que ocorra a sorção nos novos sítios, e desta forma, a curva apresentará um longo patamar. Se a atração entre as partículas for intensa, a curva apresentará apenas uma inflexão, ou um curto patamar.

UNDIN (2011) divide as Isotermas de sorção em 5 tipos (I, II, III, IV e V) conforme apresentado na Figura 8.

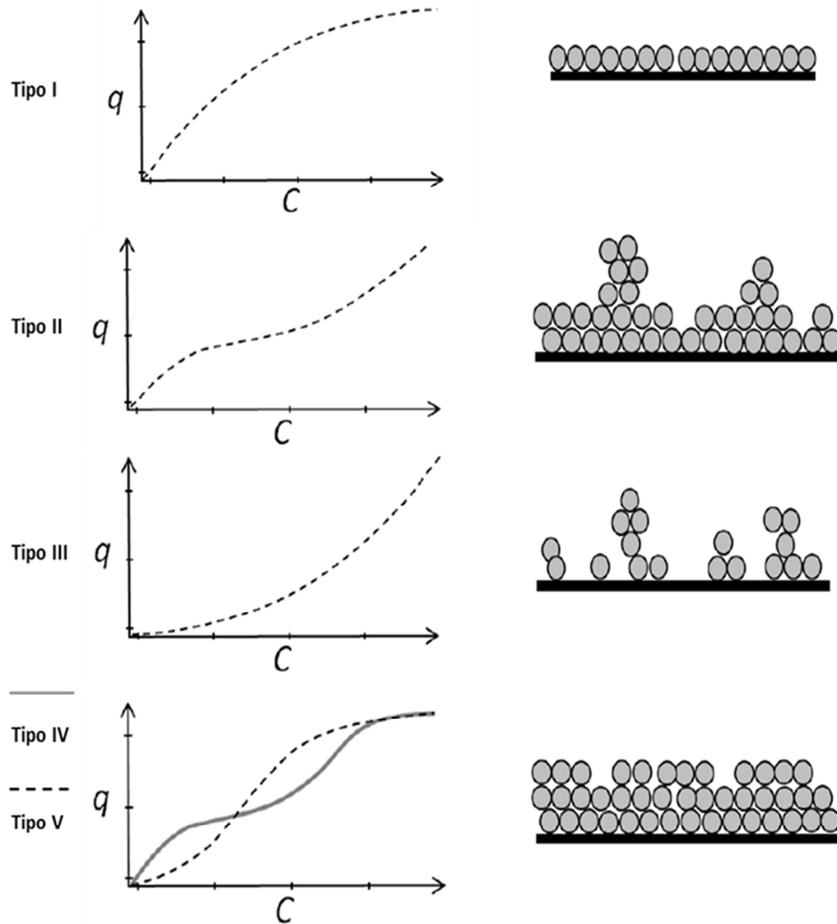


Figura 8. Isotermas de Sorção segundo UNDIR (2011).

Fonte: Adaptado de UNDIR (2011).

Observa-se uma correspondência das Isotermas descritas por UNDIR (2011) e as Isotermas de GILES et al. (1960). Através da inclinação inicial das curvas, pode-se dizer que os tipos I, II e IV pertencem a diferentes subgrupos da classe L. O tipo V pode ser relacionado a classe S. No entanto não se encontra correspondência para o tipo III. UNDIR (2011) aponta que os tipos II e III são dificilmente encontrados, pois representam uma sorção que tende ao infinito. Aponta o tipo I como ideal e considera os tipos IV e V os mais aplicáveis por se aplicarem a casos não ideais e atingirem a capacidade máxima da monocamada conforme a concentração aumenta.

Existem relações matemáticas desenvolvidas para modelar as diferentes interações que ocorrem durante o processo de sorção. Um sistema de sorção pode ser aproximado por um ou mais modelos de isoterma dependendo das características e dos

mecanismos envolvidos. A isoterma de sorção e os modelos que a descrevem, por si só, não fornecem informações diretas sobre as reações envolvidas, e devem ser interpretados com cuidado (LIMOUSIN *et al.*, 2006). No entanto, de acordo com o tipo de isoterma, o modelo aplicado e os valores dos parâmetros do modelo, pode-se ter uma ideia dos fenômenos que ocorrem no processo de sorção estudado. A Tabela 3 apresenta alguns dos modelos mais utilizados.

Tabela 3. Modelos matemáticos de Isotermas de sorção.

MODELO	EQUAÇÃO
LANGMUIR	$Q_e = Q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$
FREUNDLICH	$Q_e = K_F C_e^{1/n}$
REDLICH PETERSON	$Q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^\beta}$
SIPS	$Q_e = \frac{Q_{ms} (K_s C_e)^\gamma}{1 + (K_s C_e)^\gamma}$

3.5.2.1 Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir (LANGMUIR, 1918) foi desenvolvido originalmente para descrever sistemas gás-sólido em carvão ativado. No entanto serve para aproximar diferentes sistemas de sorção (FOO & HAMEED, 2010). Este modelo representa um tipo de sorção ideal, o qual considera que as moléculas são sorvidas discretamente na superfície e que a energia é a mesma em qualquer ponto, independente das moléculas vizinhas, representando uma superfície energeticamente uniforme (ROCHA, 2006). São assumidas as seguintes hipóteses:

- sorção em monocamada;
- número finito de sítios do sorvente disponíveis para sorção;
- sítios idênticos quanto à afinidade pelo sorbato;
- não há interação entre as moléculas nem movimentação das moléculas sorvidas na superfície;

O parâmetro K_L é a constante de equilíbrio dada em $L.mg^{-1}$, e representa a afinidade entre a superfície do sorvente e o soluto, Q_m é a constante que representa a máxima sorção possível na monocamada, dada em $mg.g^{-1}$.

3.5.2.2 *Modelo de Freundlich*

Segundo FOO e HAMEED (2010), o modelo de Freundlich (FREUNDLICH, 1906) é o mais antigo a tratar da sorção não ideal e reversível. Considera que a superfície do sorvente é heterogênea, sendo que a afinidade entre sorvente e sorbato e calor de sorção envolvidos variam em cada sítio ativo do sorvente. Esse modelo admite que possa haver múltiplas camadas de sorção, pois as moléculas interagem entre si.

O parâmetro K_F é dado em $(mg.g^{-1})(L.mg^{-1})^{1/n}$ e está relacionado com a capacidade de sorção. O parâmetro n é adimensional e está relacionado à intensidade de sorção.

3.5.2.3 *Modelo de Redlich-Peterson*

O modelo de Redlich Peterson (REDLICH e PETERSON, 1959) é um modelo de três parâmetros originado da hibridização dos modelos de Freundlich e Langmuir e pode ser aplicado tanto para superfícies homogêneas quanto heterogêneas. Em baixas concentrações aproxima a isoterma de Langmuir e para altas concentrações aproxima a isoterma de Freundlich (HO *et al.*, 2002).

K_{RP} e a_{RP} são parâmetros de Redlich-Peterson dados em $L.g^{-1}$ e $(L.mg^{-1})^\beta$ e β é o coeficiente adimensional que varia de 0 a 1.

3.5.2.4 *Modelo de Sips (Langmuir-Freundlich)*

O modelo de Sips (SIPS, 1948) também combina características de Langmuir e Freundlich. No entanto, foi deduzido para prever superfícies heterogêneas e contornar a limitação do modelo de Freundlich, o qual representa um aumento contínuo de Q_e . Sips aproxima o modelo de Freundlich em baixas concentrações de sorbato e para altas concentrações aproxima de Langmuir, representando a sorção em monocamada.

O parâmetro Q_{ms} é similar a máxima capacidade de sorção de Langmuir, dado em $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. O parâmetro K_s é a constante de equilíbrio de Sips, dado em $(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^\gamma$ e γ é um indicativo adimensional do grau de heterogeneidade do sistema.

3.5.3 Processo contínuo de sorção – Leito Fixo

A maioria dos processos industriais de sorção é realizada em colunas de leito fixo, formado por pequenas partículas de sólido sorvente. Quando o leito não está mais sendo efetivo na remoção dos poluentes, o fluxo através do leito é interrompido e inicia-se um processo de regeneração pela dessorção do material capturado. Isso permite a recuperação do material dessorvido e o retorno do leito regenerado para outro ciclo de sorção (GEANKOPLIS, 1993). Um sistema contínuo é possível através da utilização de duas colunas, sendo que enquanto uma está sendo regenerada, a outra está em operação. O tratamento de efluentes de galvanoplastia, através da sorção/dessorção, permite a utilização do leito de sorvente por vários ciclos de sorção e a reciclagem do metal dessorvido para os banhos aplicados nas peças.

Diferentemente do que ocorre na sorção em batelada, na qual o sistema atinge o equilíbrio, no leito fixo, o processo não é estacionário e a concentração do soluto em solução e no sorvente muda com o tempo e com a posição no leito. GEANKOPLIS (1993) explica o funcionamento do processo de sorção em leito fixo:

No começo do processo, o sorvente está livre de qualquer soluto. Como a força motriz para que a sorção ocorra é a diferença de concentração do soluto entre a solução e o sólido, quando o fluido entra em contato com o leito, a maior parte da transferência de massa ocorre logo na entrada, e a concentração da solução atinge zero antes de sair da coluna. Após um curto período de tempo, o sólido da entrada fica saturado do íon e a transferência de massa vai ocorrer numa porção levemente abaixo da entrada. Desta forma, o leito vai saturando gradualmente enquanto a zona de transferência de massa vai se movendo em direção à saída da coluna, formando um perfil de concentração ao longo do leito, representado pela Figura 9.

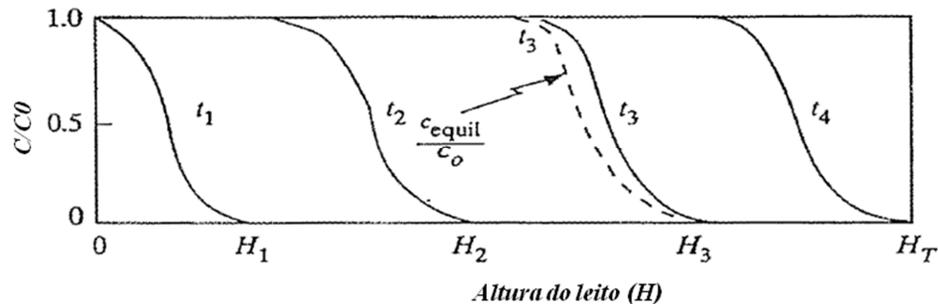


Figura 9. Perfil de Concentração da solução ao longo da altura do leito.

O eixo da ordenada mostra a razão entre a concentração da solução em qualquer tempo e a concentração do fluido na entrada do leito. Antes de entrar na coluna esta razão é igual a um, diminuindo ao longo da zona de transferência de massa (ZTM) até atingir o valor zero. O perfil de concentrações mostra como a ZTM se move ao longo do leito conforme o tempo vai progredindo (t_1 , t_2 , t_3 , t_4). A taxa com que essa região se move é determinada pela vazão de operação, concentração do soluto na solução e capacidade de sorção do sólido sorvente.

A representação do movimento da ZTM ao longo do leito é realizada através das curvas de ruptura, ou efluência. Essa curva é construída a partir do monitoramento da concentração do efluente na saída da coluna, e pode ser representada de diferentes formas: utilizando a concentração de poluente adsorvido (C_{ad}) em função do tempo de sorção; representando a razão entre a concentração de saída do leito e a concentração inicial da solução como função do tempo ou do volume de efluente alimentado; representando a concentração de saída da solução em função do tempo (VALENCIA, 2007). A Figura 10 mostra um exemplo de curva de ruptura, onde a concentração de saída da solução é representada em função do tempo. Além disso, ilustra o comportamento da transferência dos íons para o sorvente da coluna, mostrando que a saturação do leito ocorre progressivamente, começando numa pequena porção, até que toda a altura do leito esteja saturada, cessando a sorção.

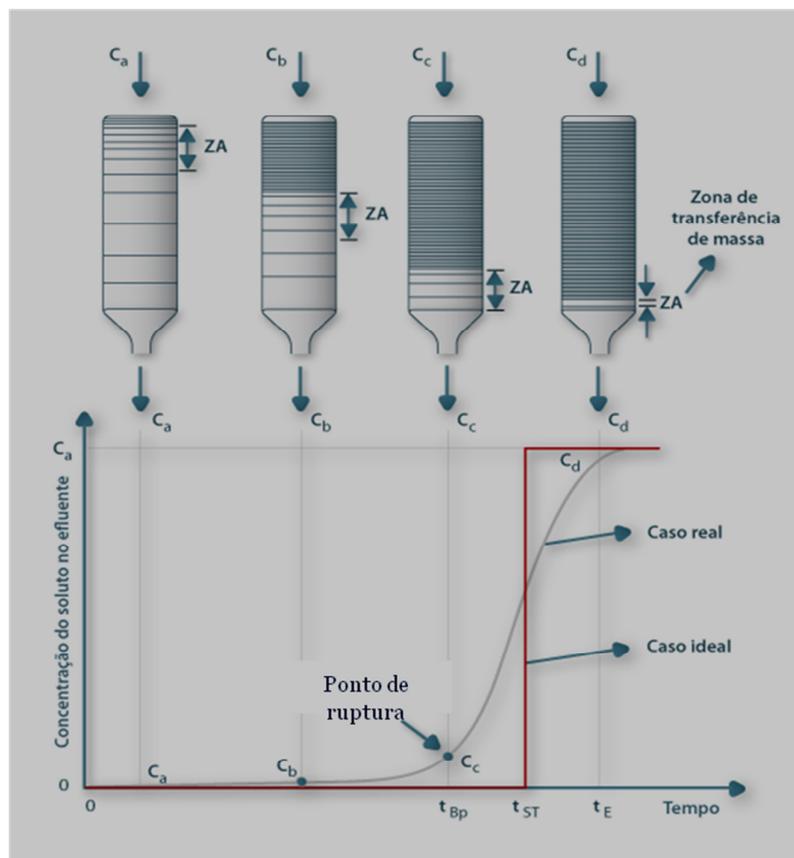


Figura 10. Curva de Ruptura típica para sorção em leito fixo.

Fonte: Portal Laboratórios Virtuais de Processos Químicos.

A concentração da solução na saída da coluna permanece zero até o momento em que a ZTM atinge um ponto próximo ao final da coluna, não permitindo que haja um tempo de contato entre a solução e o leito suficiente para remoção total dos íons. A partir deste momento a concentração começa a aumentar até atingir a concentração de ruptura (ponto de ruptura). Após esse ponto a concentração aumenta rapidamente até a exaustão da coluna (C_d) (GEANKOPLIS, 1993). O ponto de exaustão (ou de saturação) e o ponto de ruptura são definidos de maneira arbitrária. O ponto de ruptura é usualmente estabelecido em valores entre 1 e 5% da concentração na entrada e o ponto de exaustão é aquele onde a concentração de saída representa de 95 a 100% da concentração na entrada, ou seja, a coluna esgotou sua capacidade de sorver íons e o efluente está saindo praticamente da mesma forma que entrou.

Pode-se observar nas Figuras 10 e 11 que uma ZTM estreita proporciona vários estágios de sorção dentro do leito. Quanto mais larga a ZTM, menos estágios e mais

rápido o leito se tornará ineficaz. O cálculo da ZTM é de extrema importância para analisar a viabilidade de um processo de sorção. Se a ZTM for maior que a altura total do leito (H_T), a sorção será ineficiente mesmo no começo do processo. A Figura 11 também mostra o caso ideal de sorção em leito fixo, em que o leito é 100% efetivo até que atinge instantaneamente a saturação, sendo representado como uma função degrau.

3.5.4 Materiais sorventes

Os materiais sorventes podem ser de origem natural ou sintética, e em geral são amorfos, pouco cristalinos e com estrutura porosa e pouco regular. Dentre os sólidos sorventes, os mais conhecidos e utilizados são o carvão ativado, alumina ativada, sílica gel e zeólitas (ROCHA, 2006).

- a) Alumina Ativada: material composto praticamente de óxido de alumínio, produzido a partir da remoção de água de aluminas hidratadas. A alumina ativada é utilizada em processos de catálise, como dessecante, e como sorvente seletivo de algumas substâncias como ar, argônio, hélio, hidrogênio, metano, dióxido de enxofre, querosene, aromáticos e frações de petróleo, com grande aplicação na secagem industrial de gases e líquidos (FÉRIS, 2001). Segundo DUMONT (2012), a alumina ativada tem valores típicos de área superficial entre 150 e 230 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, sendo que em alguns casos, chega a ultrapassar os 600 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$.
- b) Zeólitas: compostas por tetraedros SiO_4 e AlO_4 conectados pelos átomos de oxigênio dos vértices, com área superficial entre 500 e 800 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ (VYAS *et al.*, 2004). Segundo SCHETTINO (2004), os materiais porosos, como carvão ativado e as zeólitas, podem ser chamados de peneiras moleculares, já que a separação de moléculas pode ser feita baseada na dimensão e formato de seus poros. As zeólitas são amplamente utilizadas industrialmente, variando-se o tipo de aplicação de acordo com o tipo de zeólita. As zeólitas sintéticas podem ser aplicadas como catalisador por serem altamente puras e uniformes. As zeólitas naturais são utilizadas no tratamento de efluentes por possuírem propriedades de troca iônica e por serem sorventes seletivos para gases e vapores (SHINZATO, 2007).
- c) Sílica Gel: produto sintético produzido pela reação entre silicato de sódio e ácido sulfúrico. A reação forma um gel que posteriormente é quebrado e lavado,

removendo-se o subproduto da reação (sulfato de sódio) e criando a estrutura porosa. Os sorventes produzidos a partir de sílica gel possuem estrutura tridimensional de sílica coloidal amorfa, com área superficial entre 100 e 800 m²/g, muito utilizados para desidratação de líquidos e gases (FÉRIS, 2001).

d) Carvão Ativado: As principais características e aplicações do carvão ativado são detalhadas no item 3.6.

3.6 Carvão ativado

Carvão ativado é um termo utilizado para uma gama de sólidos utilizados no processo de sorção, cuja estrutura é composta por poros de diferentes tamanhos, área específica, capacidade de sorção particular e processo de produção diferenciado (ZANELLA, 2012).

Segundo ROMBALDO (2008), o carvão ativado pode ser produzido partindo-se de qualquer material que possua alto teor de carbono, realizando-se um procedimento para aumentar a porosidade interna. Esse procedimento, geralmente consiste em uma etapa de carbonização da matéria-prima, seguida de uma etapa de ativação. Na carbonização, ocorre a pirólise em atmosfera inerte, eliminando os voláteis e outros elementos indesejados. No entanto, nesta fase a estrutura porosa ainda é pouco desenvolvida, ocorrendo durante a ativação o aumento do número de poros e área superficial específica.

A ativação da matéria pode ser feita tanto física quanto quimicamente. De acordo com SCHETTINO (2004), a ativação física envolve tratamento térmico na faixa de temperaturas entre 700 e 1000°C, utilizando um fluxo de gás oxidante que ocasiona a remoção de átomos de carbono da matriz carbonosa, aumentando a porosidade, em maior ou menor nível, dependendo da temperatura e tempo de ativação. A ativação química envolve a impregnação do precursor com um agente químico ativador (ácido fosfórico, cloreto de zinco, ácido sulfúrico, hidróxidos, etc.). Esse tipo de ativação, quando comparado à física, proporciona maior área superficial, maior rendimento e melhor distribuição de poros.

O processo de sorção envolvendo carvão ativado é amplamente estudado, de forma que se sabe que a remoção de compostos por este sólido ocorre

predominantemente por adsorção. Desta forma, em processos de sorção envolvendo carvão ativado, é usual utilizar-se apenas o termo “adsorção”. Para analisar a qualidade do carvão ativado como agente adsorvente, verificam-se características como forma, tamanho de partícula, volume de poro, área superficial, estrutura e distribuição de tamanho do poro e características físicas e químicas da superfície.

O mecanismo de adsorção é influenciado por diferentes fatores, como a polaridade da superfície, estrutura porosa e principalmente a presença de grupos funcionais ácidos ou básicos na superfície.

LOPEZ-RAMON *et al.* (1999) explicam que os carvões ativados têm características anfóteras, sendo que grupos funcionais oxigenados, como os carboxílicos, lactônicos e fenólicos conferem um caráter ácido à superfície, enquanto que o caráter básico é dado pela presença de piranos e cromenos, por exemplo. Segundo ZHAO *et al.* (2011) o caráter levemente ácido de troca iônica favorece a remoção de metais traço e adsorção de poluentes de águas residuais.

CLAUDINO (2003) explica que o processamento realizado para aumentar a porosidade interna proporciona uma estrutura composta por macro, meso e microporos. Os microporos de tamanho inferior a 2 nm proporcionam alta capacidade de sorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns. Os mesoporos com tamanho entre 2 e 50 nm servem para a sorção de moléculas grandes (como corantes). Os poros maiores, macroporos, com mais de 50nm de tamanho, servem como meio de transporte para as moléculas gasosas. Assim, os carvões ativados tem capacidade de sorver uma ampla gama de adsorbatos de diferentes formas e tipos (OKEOLA *et al.*, 2012).

Outra característica importante é a grande área superficial específica. Em geral, os materiais carbonosos, os quais servem como base para confecção do carvão ativado, possuem área superficial entre 10 e 15 m².g⁻¹. Após a ativação a área superficial atinge valores entre 800 e 1500 m².g⁻¹ (ROMBALDO, 2008; CLAUDINO, 2003).

Devido à alta capacidade de adsorção relacionada com sua estrutura de poros e natureza química que é superior em relação a outros sorventes (UZUN e GUZEL, 2000), o carvão ativado tem sido amplamente utilizado como sólido adsorvente, tanto no tratamento de águas de abastecimento, quanto no tratamento de efluentes em etapas de polimento final. A sua utilização resulta em uma remoção efetiva dos poluentes,

conferindo um alto grau de purificação de correntes líquidas ou gasosas contaminadas, sendo empregado principalmente para remoção de cor, odor, sabor e poluentes orgânicos e inorgânicos (METCALF e EDDY, 2003).

Diversos estudos comprovam a eficiência de utilização do carvão ativado na remoção de metais pesados. LO *et al.* (2011) testaram a remoção de Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} e Cd^{2+} , utilizando carvão ativado proveniente de dois tipos de bambus e atingiram valores entre 90 e 100% de remoção. KOUAKOU *et al.* (2013) verificaram percentuais superiores a 70% para remoção de Zn^{2+} e Fe^{2+} , mostrando alta eficiência no tratamento de efluentes contendo esses metais.

4 METODOLOGIA

4.1 Materiais e reagentes

A descrição dos materiais e reagentes utilizados nos ensaios de adsorção realizados é apresentada a seguir.

a) Material adsorvente

Para os ensaios em bancada e planta piloto foi utilizado como sólido adsorvente carvão ativado comercial granulado, com granulometria entre 1 e 2 mm da marca SYNTH.

b) Solução sintética de $Zn(SO)_4$

Para preparação da solução de 10 ppm de $Zn(SO)_4$ foi utilizado Sulfato de zinco em pó (SYNTH, PA) diluído em água destilada.

c) Determinação de Zn^{2+}

Para determinação de zinco, realizada através de método espectrofotométrico descrito no STANDARD METHODS (APHA, 1999), foram adicionados os seguintes reagentes: ascorbato de sódio (DELAWARE, *fine granular powder*); solução de cianeto de potássio preparada a partir de cianeto de potássio em pó (VETEC, PA ACS) e água; solução tampão (pH 9) preparada a partir de hidróxido de sódio (SYNTH, PA), ácido bórico (DINÂMICA, PA - ACS) e água; reagente zincon preparado através da dissolução de zincon (2-carboxy-2-hidroxi-5-sulformazyl benzeno) (VETEC, PA) em metanol (DINÂMICA, PA); e ciclohexanona purificada (DINÂMICA, PA).

d) Ajuste de pH

Para ajuste de pH foi utilizado ácido clorídrico (1 mol.L^{-1} , VETEC, PA) e hidróxido de sódio ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e 1 mol.L^{-1} , SYNTH, PA).

e) Filtração

Para remoção do material em suspensão antes da análise espectrofotométrica de determinação do zinco, foram utilizados filtros qualitativos de porosidade fina.

4.2 Equipamentos

Os equipamentos utilizados na pesquisa foram: agitador de Wagner (modelo MA160, marca MARCONI); balança analítica (modelo AY220, marca SHIMADZU), balança semi-analítica (marca MARTE), medidor de pH (modelo DM20, marca DIGIMED), bomba de vácuo (marca PRISMATEQ) para o sistema de filtração. Para a determinação de zinco, utilizou-se um espectrofotômetro Pró-Análise modelo UV-1600 (UV-Visível).

4.3 Análises

A determinação de Zn foi feita através do método espectrofotométrico descrito em Standard Methods 3500 – Zn (APHA, 1999). O método detalhado se encontra no Anexo 1 deste documento.

Utilizando-se um espectrofotômetro (UV-Visível) no comprimento de onda de 620 nm (comprimento de onda para máxima absorvância de zinco), foi realizada a medição da absorvância de soluções sintéticas de zinco com concentrações conhecidas. A partir dos dados de concentração e absorvância, foi construída uma curva de calibração que resultou em uma equação de reta (Equação 1), seguindo a Lei de Beer, através da qual foi possível o cálculo das concentrações de diferentes soluções a partir da absorvância medida. A Figura 11 mostra a curva de calibração para as soluções de $Zn(SO)_4$.

$$A = 0,2034C + 0,0441 \quad (1)$$

sendo A, a absorvância medida e C a concentração da solução.

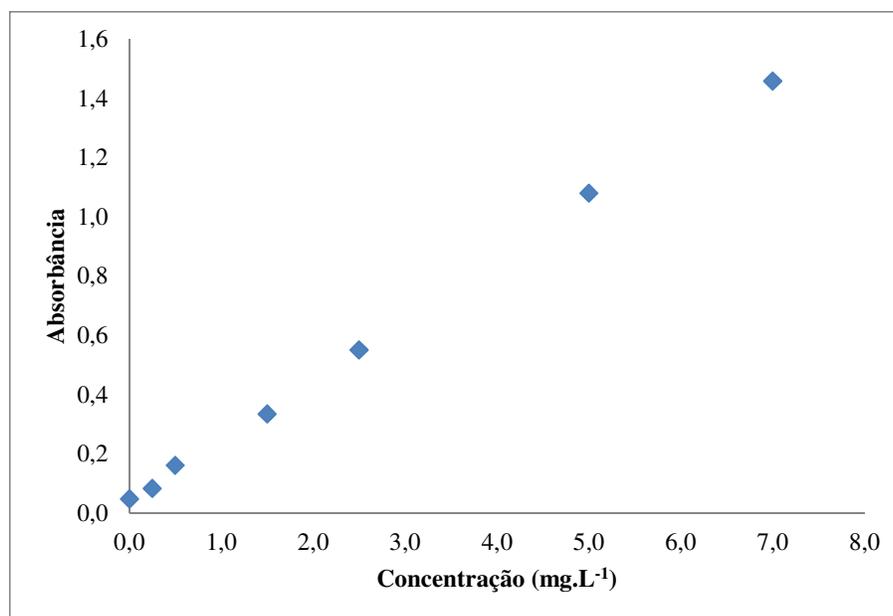


Figura 11. Curva de Calibração para determinação da concentração da solução em função da Absorbância medida.

Para todas as análises espectrofotométricas realizadas para obtenção da concentração das soluções, tanto para experimentos em bancada, quanto para ensaios em planta piloto, foram realizadas três medições de absorbância, calculada a absorbância média, e partir desse dado, calculada a concentração da solução. As soluções de concentração inicial maiores do que 8 mg.L⁻¹ foram diluídas antes da leitura de absorbância.

4.4 Estudos de adsorção em equilíbrio

Os ensaios de adsorção foram realizados em frascos Schott de 0,25 L preenchidos com 0,2 L de solução sintética de 10 mg.L⁻¹ de Zn(SO)₄, nos quais foi adicionado carvão ativado como sólido adsorvente, cuja concentração foi estipulada para cada ensaio. O pH foi ajustado após adição do carvão ativado, conforme valor pré-estabelecido, e posteriormente, a cada 10 min para garantir que o pH se mantivesse aproximadamente constante durante o processo. Uma pequena variação de pH ocorreu devido à acidificação da solução mãe utilizada para preparação das soluções sintéticas

utilizadas. O volume da solução, antes e depois da adição de ácido e base para correção de pH, permaneceu aproximadamente constante.

A adsorção dos íons pelo sólido foi realizada em agitador de Wagner, sem banho termostático, ou seja, a temperatura de sorção ficou vulnerável a variações da temperatura ambiente. No entanto, todos os ensaios foram realizados na mesma época do ano e no mesmo laboratório, não havendo variações significativas de temperatura.

Depois de decorrido o tempo definido em cada ensaio, para a separação do sólido adsorvente, utilizou-se a técnica de filtração com auxílio de um kitassato e bomba de vácuo. As alíquotas da solução tratada foram analisadas por espectrofotometria.

Diferentes ensaios foram feitos para determinação dos valores ótimos de pH, tempo de contato e concentração de adsorvente. A partir dos ensaios de variação de concentração de adsorvente, foi construída a Isoterma de sorção para o sistema.

O percentual de remoção do metal em função do parâmetro variado em cada teste (pH, tempo de contato, concentração de adsorvente) foi calculado de acordo com a Equação 2.

$$\% \text{ remoção} = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

sendo C_i , a concentração inicial da solução e C_e , a concentração de equilíbrio, ou seja, a concentração da solução após a adsorção, quando o carvão ativado encontra-se saturado. Todos os ensaios foram realizados em triplicata e as médias dos ensaios calculadas.

4.4.1 Efeito do pH

Na determinação do pH ótimo de contato, foram preparados, para cada ensaio, 3 frascos de solução sintética de $Zn(SO)_4$, adicionando-se 10 g.L^{-1} de carvão ativado comercial em cada amostra, e agitando-se pelo tempo fixo de 30 minutos em agitador de Wagner. Avaliou-se a adsorção para valores de pH de 2, 4 e 6.

4.4.2 Efeito do Tempo de contato

Os ensaios de adsorção em função do tempo foram realizados utilizando-se 8 amostras de solução sintética de $Zn(SO)_4$, nas quais foi adicionado 5 g.L^{-1} de carvão ativado, mantendo-se o valor de pH determinado como ótimo nos ensaios em relação a essa variável. O tempo de contato foi variado em: 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 e 60 min. O pH da solução foi ajustado de 10 em 10 min.

4.4.3 Efeito da concentração de sólido adsorvente

Para verificar o percentual de remoção em função da concentração de adsorvente utilizada, foram utilizadas amostras da solução sintética de $10 \text{ mg.L}^{-1} Zn(SO)_4$. Os resultados dos ensaios para determinação do pH e tempo de contato ótimos foram utilizados para ajuste destas variáveis. A concentração de sólido adsorvente foi variada em 5, 10, 15, 20 e 25 g.L^{-1} .

4.4.4 Isotermas de equilíbrio de adsorção

A Equação 3 mostra como calcular a quantidade (X) de substância adsorvida pelo sólido.

$$X = C_i.V - C_e.V \quad (3)$$

em que X é dado em mg, C_i é a concentração inicial da solução em mg.L^{-1} , C_e é a concentração no equilíbrio em mg.L^{-1} e V é o volume de solução dado em L.

Dividindo-se o resultado da Equação 3 pela massa de sólido adsorvente utilizada, tem-se a quantidade de substância adsorvida por massa de carvão utilizado (Q_e) dada em mg.g^{-1} , representada pela Equação 4.

$$Q_e = \frac{C_i.V - C_e.V}{M} \quad (4)$$

sendo M a massa de carvão utilizada (g).

Plotando-se Q_e em função de C_e , obtém-se as Isotermas de adsorção do sólido adsorvente. Para cálculo de Q_e e construção das Isotermas foram utilizados os resultados dos ensaios de variação da concentração de sólido adsorvente.

4.4.5 Definição dos modelos de Isotermas

Para verificar o mecanismo de adsorção envolvido no processo estudado, foram testados os seguintes modelos de isotermas de equilíbrio: Langmuir; Freundlich; Redlich-Peterson e Sips.

De acordo com CHEN (2013), a linearização dos modelos pode violar o erro experimental, prejudicando a análise do processo. Desta forma, optou-se por utilizar os modelos na sua forma não-linear.

A estimativa dos parâmetros de cada modelo baseou-se no método dos mínimos quadrados, no qual se busca minimizar a soma dos quadrados dos erros. Para essa estimativa, utilizou-se o teste de chi-quadrado (χ^2), descrito por FOO e HAMEED (2009), representado pela Equação 5.

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(q_{e,calc_i} - q_{e,exp_i})^2}{(q_{e,exp_i})} \quad (5)$$

em que $q_{e,calc}$ representa a quantidade de íons zinco adsorvida por massa de carvão utilizada, no equilíbrio, calculada pelo modelo matemático, e $q_{e,exp}$ representa a quantidade de íons zinco adsorvida por massa de carvão utilizada, no equilíbrio, determinada experimentalmente.

Pequenos valores de χ^2 indicam similaridade entre os dados experimentais e o modelo analisado, enquanto que valores altos, representam que o modelo matemático não obteve um bom ajuste aos dados experimentais. Para estimar os parâmetros dos modelos de forma a minimizar o valor de χ^2 , é necessário um processo iterativo. Para isso, utilizou a ferramenta Solver® do Microsoft Excel®.

Além disso, foi calculado o coeficiente de determinação (R^2) através da Equação 6. O valor deste coeficiente é amplamente utilizado para descrever o quanto o modelo matemático consegue reproduzir os valores experimentais, variando de 0 a 1. Quanto mais próximo de 1 for o valor de R^2 , melhor o ajuste do modelo.

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (q_{e,exp_i} - \overline{q_{e,calc}})^2}{\sum_{i=1}^n [(q_{e,exp_i} - \overline{q_{e,calc}})^2 + (q_{e,exp_i} - q_{e,calc_i})^2]} \quad (6)$$

em que $\overline{q_{e,calc}}$ representa a média dos valores de Q_e calculados pelo modelo.

4.5 Estudos de adsorção em planta piloto

4.5.1 Descrição da planta e interface gráfica

As Figuras 12 e 13 apresentam, respectivamente, a fotografia e o fluxograma esquemático da planta piloto utilizada, a qual permite adsorção de soluções aquosas à pressão ambiente e em temperaturas, na coluna de adsorção, entre 25°C e 50°C.



Figura 12. Fotografia da planta de testes de adsorção PTA/TI.

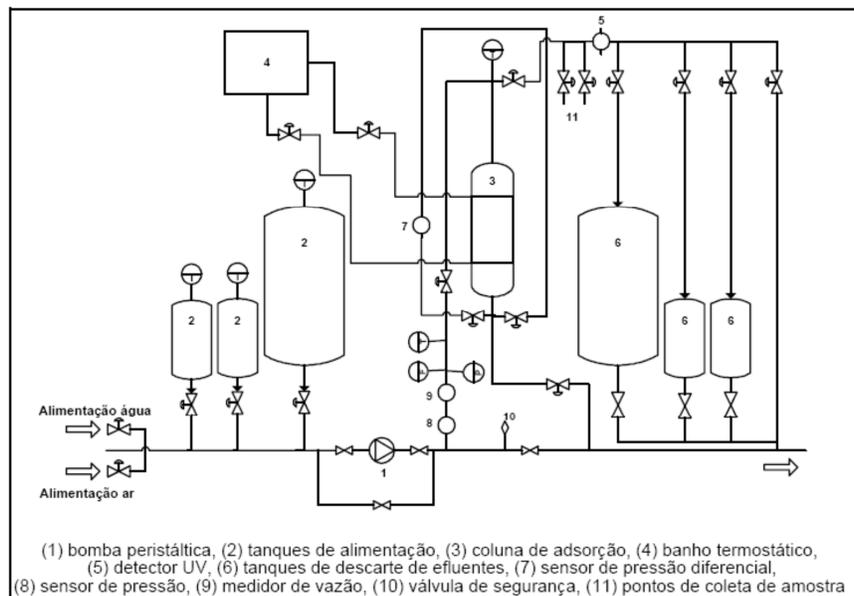


Figura 13. Fluxograma esquemático da planta de testes de adsorção PTA/TI.

A solução aquosa de trabalho pode ser armazenada em três diferentes tanques de alimentação. O bombeamento da solução através da planta é realizado por uma bomba peristáltica. A planta é composta por: tubos de aço inoxidável, válvulas, instrumentação e a coluna de adsorção. A coluna de vidro que comporta o leito tem diâmetro interno de 20 mm. Diferentes alturas de leito (até 600 mm) podem ser utilizadas, mediante o ajuste de um pistão móvel presente especialmente para esta finalidade. Na base da coluna e na

base do pistão existem placas de vidro sinterizado que impedem que pequenas partículas de adsorvente passem para o restante da tubulação. A coluna possui camisa de aquecimento e a corrente de saída da coluna pode ser direcionada para um dos três tanques de efluente ou para o sistema de descarga.

Diferentes instrumentos permitem observar os parâmetros do processo online: bomba de escoamento, medidores de pressão, temperatura, queda de pressão, e medidas de concentração através de um detector ultravioleta (OPTEK®). No caso de a bomba ter que ser removida durante a operação, duas válvulas manuais bloqueiam o fluxo para que o sistema seja drenado. Dois suportes independentes para amostra podem ser usados para retirar amostras da corrente efluente (saída). Duas válvulas conduzem o fluido para uma bancada de amostragem onde dois *békers* podem ser colocados.

O medidor de vazão (FI) é usado para verificar se a vazão decai no decorrer do experimento (ex: mudança na resistência do leito adsorvente, falha na bomba, vazamentos, etc.). O medidor é muito sensível a partículas e sujeira no fluido. Assim, a planta pode operar sem o medidor usando apenas o indicador da bomba. Com soluções limpas e equipamento limpo o FI pode ser utilizado. A Tabela 4 apresenta todos os componentes da planta.

As válvulas da planta são do tipo solenóide, desenvolvidas para operação 100% aberta. Essas válvulas funcionam através de acionamento automático. O equipamento está ligado a um microcomputador para que se possa realizar a operação automática. A ligação entre a planta e o microcomputador é feita através de módulos de aquisição de dados denominados Nudam®. Esses módulos permitem o acionamento e controle do sistema, através de uma porta serial RS-232. A Tabela 5 mostra os módulos existentes na planta e os dispositivos a que estão ligados. O Nudam GND 6017 permite a entrada de dados analógicos, o Nudam GND 6063 funciona como um relé de saída de dados e, o Nudam GND 6013 realiza a aquisição de dados resistivos (os valores dos dados são em Volt).

A interface gráfica para comando e monitoramento da planta é realizada através do software Eclipse Windows. Esse software permite a comunicação com os módulos Nudam da planta, podendo-se configurar uma tela de controle, através da qual podem ser acionadas as válvulas, direcionando o fluxo da maneira desejada, e ainda, podem ser feitas as leituras de fluxo e pressão.

Tabela 4. Componentes da planta PTA/TI.

Componentes	Características	Marca e tipo
Bomba peristáltica para meios aquosos	0,12-13 L.h ⁻¹ , tubo elástico com controle externo (RS232)	Ismatec® , MCP 404
Tanque grande (2)	400 L, aço inoxidável	Eurotechnica
Tanque pequeno (4)	20 L, aço inoxidável	Eurotechnica
Coluna de adsorção (3)	Vidro, 2 colunas de 250 mm e 1 coluna de 600 mm, diâmetro interno de 20 mm	Normschliff
Banho termostático	5 – 90 °C (água deionizada)	LAUDA RM 12
Válvulas manuais (4)	-	-
Tubulação	6-8 mm de diâmetro interno, aço inoxidável	Vários
Válvulas solenóides Solução aquosa	2/2 vias, aço inoxidável, normalmente fechada	END-Automation MEAG2D332243-450
Válvulas solenóides Aquecimento fluido	3/2 vias, aço galvanizado, normalmente aberta	END-Automation MGBG3D132245-450
Válvula de Segurança	Aço inoxidável, 0,4 – 65 bar,	-
Termorresistores (7)	PT 100 (5 instalados, 2 espera)	WIKA TR 101 1XPT100-A 4L
Sensor de pressão	Classe 0.5, 4-20 mA, 10-30 VDC	WIKA S-10 0-2,5 bar
Sensor de pressão diferencial	0-600 mbar, output 4-20 mA, selo Viton, 10-30 VDC	WIKA 891.34.2189
Medidor de fluxo	Faixa 0,3-3 L.h ⁻¹ , display eletrônico, flutuador magnético, compensador de temperatura	Krohne DK 37E/K010
Detector UV	Janelas de safira (10 mm, 40 mm), selos Viton, 254 nm	OPTEK® OPL10, OPL40, Control 4422, AF46-B Ser.Nº23672
Módulos NuDAM (7)	NuDAM GND 6017, 6063 e 6013	NuDAM

Tabela 5. Relação de módulos NUDAM.

Módulo	Quantidade	Equipamentos ligados
Nudam GND 6017	1	Medidor de fluxo, detector UV, sensor de pressão diferencial, sensor de pressão;
Nudam GND 6013	3	Termorresistores PT100
Nudam GND 6063	3	Válvulas solenóides

A tela configurada no Elipse para monitoramento da planta é apresentada na Figura 14. Os principais botões utilizados foram os seguintes:

V3 -Tanque 2 -Tanque de alimentação de 20 L;

V7 e V10 - configuração descendente;

V8 e V11 - configuração ascendente;

V15 - descarga do efluente de trabalho

V12 e V13 - coleta de amostras (tomando-se o cuidado de fechar a V15 para que não ocorresse retorno de fluxo para V12 ou V13).

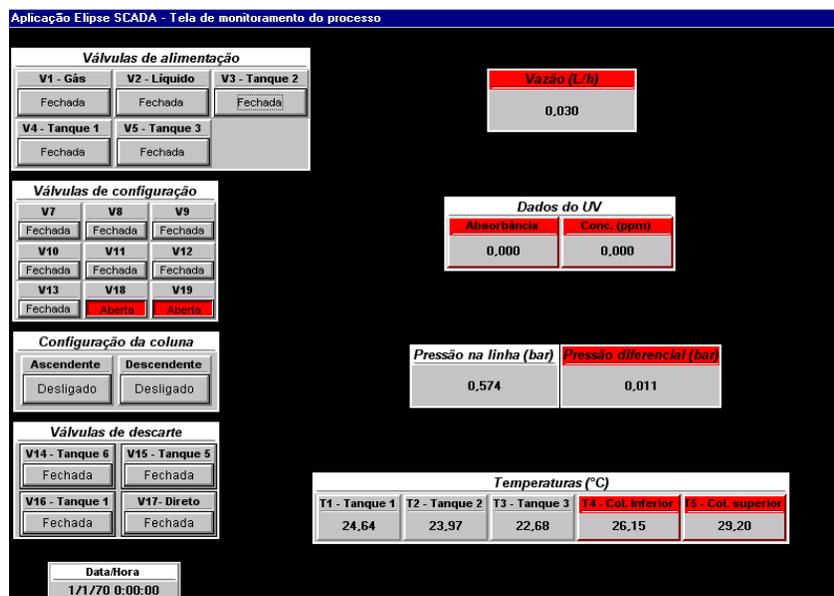


Figura 14. Tela de monitoramento do processo.

4.5.2 Realização dos ensaios

A alimentação da planta foi feita com efluente sintético de $\text{Zn}(\text{SO})_4$ com concentração de 10 mg.L^{-1} e pH entre 5 e 6, nos tanques de 20 L de capacidade. A solução foi bombeada, com uma vazão entre 15 e 20 mL.min^{-1} , através da coluna de adsorção recheada com diferentes quantidades de carvão ativado (10, 13, 20 e 40 g).

Antes de cada teste na planta PTA/TI foi preciso condicionar a coluna de adsorção de maneira correta, realizando o pré-tratamento do carvão para minimizar a liberação de substâncias, como finos, que poderiam alterar os resultados analíticos da composição da solução analisada. Para isso, a coluna de adsorção foi retirada da planta, removendo-se o lacre e o pistão móvel e preenchendo-a com o volume de carvão utilizado para cada ensaio. Após o preenchimento, com a válvula de saída da coluna fechada, foi passada água deionizada através do leito para posterior abertura da válvula e esvaziamento da coluna. Então, o pistão foi novamente inserido, o leito cuidadosamente compactado até a altura desejada e o lacre novamente fechado para que a coluna fosse novamente conectada à planta.

Após o condicionamento da tubulação, com água deionizada, o tanque de alimentação foi preenchido com o efluente sintético. O pH foi monitorado através de indicadores tipo fita, os quais indicaram sempre o pH de aproximadamente 6, não sendo necessário ajuste, sendo que as soluções eram preparadas e imediatamente utilizadas. A camisa de aquecimento não foi utilizada e por isso, o banho termostático não foi acionado. O espectrofotômetro on-line não foi utilizado para os testes, pois o comprimento de onda do zinco estava fora da faixa de leitura do equipamento.

O procedimento de realização dos ensaios foi comum para todas as massas utilizadas. Foram coletadas amostras das soluções na saída da coluna em intervalos de tempo que variaram de 5 a 15 min. Essas amostras foram analisadas em espectrofotômetro de bancada e a concentração calculada. Através dos valores de concentração final do efluente e tempo de adsorção, construíram-se as curvas de ruptura para cada condição experimental.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados dos ensaios em bancada e em escala piloto. Os ensaios em bancada analisaram o processo em equilíbrio. Foram determinados os parâmetros ótimos de adsorção (pH, tempo de contato e concentração de sólido adsorvente), com os quais foi possível a construção da isoterma de equilíbrio e avaliação dos modelos matemáticos que melhor se adequaram ao sistema estudado. Os resultados dos ensaios na planta piloto serviram para construção das curvas de ruptura, permitindo a análise das características do processo contínuo de adsorção.

5.1 Estudos de adsorção em equilíbrio

Neste item são apresentados os resultados dos ensaios realizados em batelada, analisando a influência do parâmetro variado em cada teste (pH, tempo de contato e concentração de sólido adsorvente) no percentual de remoção do metal.

5.1.1 Efeito do pH

O percentual de remoção dos íons Zn^{2+} em função da variação do pH é apresentado na Figura 15.

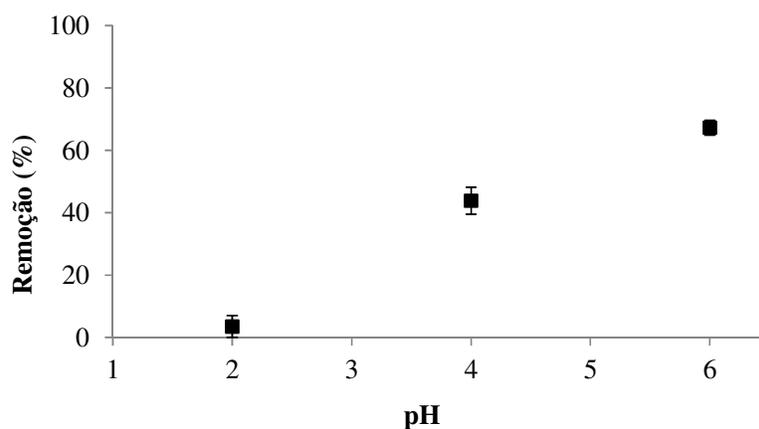


Figura 15. Remoção de íons Zn^{2+} em função da variação do pH da solução.

Observa-se que elevando o pH do meio ocorre o aumento do percentual de remoção dos íons metálicos. Segundo SEN e GOMEZ (2011), a dependência com o pH está associada ao grupo funcional presente na superfície. De acordo com ZANELLA (2012), a superfície do carvão ativado comercial é predominantemente negativa. Assim, em baixos valores de pH, a superfície do adsorvente encontra-se cercada por uma elevada concentração de íons H^+ , os quais competem pelos sítios de adsorção com os íons metálicos, dificultando a aproximação. O aumento da remoção de Zn^{2+} com o aumento do pH pode ser explicado, portanto, devido à redução na concentração de íons H^+ no meio. Além disso, com a redução da acidez do meio, é possível que as cargas superficiais positivas do adsorvente sejam neutralizadas devido à proximidade dos íons OH^- presentes em maior quantidade, diminuindo a repulsão eletrostática entre as cargas positivas do metal e da superfície.

Esse resultado sugere que a remoção ótima seria alcançada com valores cada vez mais elevados de pH. No entanto, o Diagrama de POURBAIX (1963) para o zinco, apresentado na Figura 16, indica que a partir do pH 8 ocorre a formação de hidróxido de zinco, sendo que entre os valores de pH 6 e 8 se inicia a formação de espécies instáveis do íon. Sendo assim, os experimentos não foram realizados em pH superior a 6 para evitar a competição de mecanismos concorrentes como a precipitação.

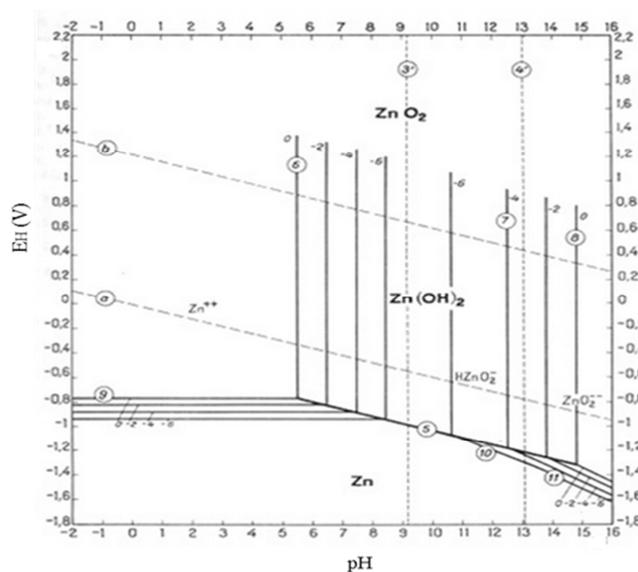


Figura 16. Diagrama de equilíbrio Potencial – pH para o sistema zinco-água a 25°C.

Fonte: POURBAIX (1963).

ZHANG *et al.* (2010) explicam que a solubilidade dos íons e o grau de ionização influenciam no processo de adsorção. Isso foi observado na sorção de Zn^{2+} em resinas de PVA/EDTA, a qual aumentou com o aumento do pH até 6 e depois diminuiu. A piora da capacidade de sorção do sólido foi justificada pela redução da carga dos íons devido a hidrólise do zinco a partir de pH 6, formando $Zn(OH)^+$.

AL DEGS *et al.* (2006) estudaram a sorção de Zn^{2+} em sorvente natural de baixa área superficial, e encontraram o valor de 6,5 como pH de equilíbrio, sendo que após pH 7,1 ocorreu a precipitação de hidróxidos. BENNOUR (2012) também estudou a influência do pH na sorção de cobre e zinco em Bentonita. Avaliou desde regiões altamente ácidas (pH entre 0,5 e 1) até regiões neutras (pH entre 6,5 e 7). Observou que para pH abaixo de 4,1 a sorção foi fraca, sendo que a partir deste valor tornou-se significativa atingindo a máxima remoção para o íon zinco em 6,1, havendo precipitação dos íons zinco a partir do pH 6,9.

O comportamento da sorção de outros metais com a variação do pH se mostrou similar ao do zinco. BYEON *et al.* (2009) observaram que a sorção do íon Ni^{+2} foi sensível à variação de pH durante o intervalo analisado de 2 a 5, aumentando com o aumento da sorção até atingir um máximo em pH 4,5. Foi constatado que para pH menor que 4,5, havia competição entre os íons H^+ e os íons Ni^{+2} pela superfície sorvente, sendo menor a eficiência de sorção para o Ni^{+2} . Acima de pH 4,5 ocorreu a precipitação dos íons Ni^{+2} como hidróxidos.

De acordo com os resultados encontrados por outros autores, confirma-se a tendência de aumento da sorção com o aumento do pH até valores neutros, a partir dos quais começa a ocorrer a precipitação. Além disso, existe maior facilidade de operação em faixas de pH próximas à neutralidade. Desta forma, escolheu-se o pH 6 como valor ótimo para adsorção no sistema carvão ativado – zinco.

5.1.2 Efeito do Tempo de contato

Os ensaios de tempo foram realizados mantendo a concentração de carvão constante em 5 g.L^{-1} , pH próximo de 6 e variando-se o tempo de contato em: 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 e 60 min. A Figura 17 mostra os resultados do estudo da remoção de Zn^{2+}

em função do tempo de contato entre adsorvente (carvão ativado.) e adsorbato (íon metálico).

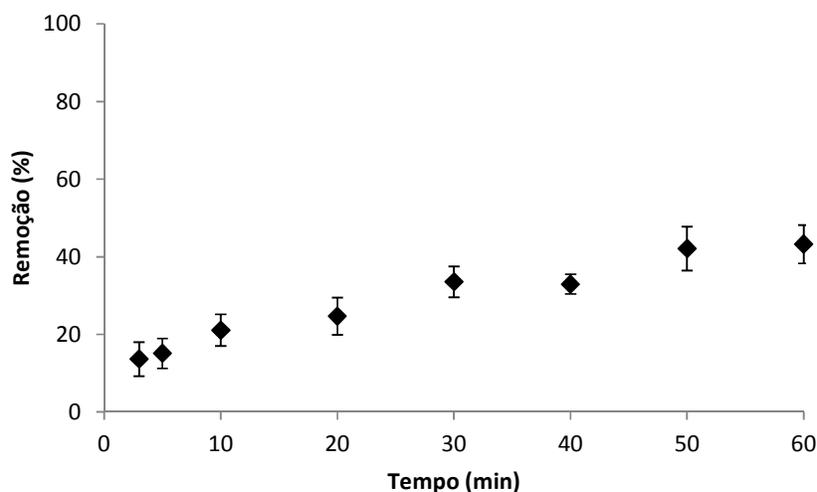


Figura 17. Remoção de íons Zn^{2+} em função da variação do tempo de contato entre a solução e o sólido adsorvente.

Pode-se observar que quanto maior o tempo de contato entre a solução e o sólido, maior a remoção dos íons Zn^{2+} , até que, a partir de 50 min, percebe-se a que a curva atingiu a estabilidade. O percentual de remoção do íon atingiu 33,5% aos 30 min de ensaio, progredindo até a remoção máxima obtida aos 60 min, com um valor de 43,2%. Outro fator importante é a taxa de remoção de zinco, observada pela inclinação da curva. Nos primeiros 30 min de ensaio observa-se uma inclinação maior, representando uma maior taxa de captura dos íons pelo sólido. Essa inclinação vai diminuindo gradualmente até que atinge um patamar entre 50 e 60 min.

DAWADU *et al.* (2012) estudaram o efeito do tempo de contato na sorção de zinco em um tipo de argila, mantendo constante um pH igual a 6. Variando o tempo entre 10 e 120 min, verificaram que a sorção ocorreu mais rapidamente nos primeiros 20 min de ensaio, sem haver aumento de remoção significativo após 50 min de ensaio. AKPOMIE *et al.* (2013) também verificaram uma taxa de remoção mais elevada nos primeiros 40 min e o equilíbrio de sorção transcorridos 60 min de ensaio, no estudo de sorção de íons zinco.

Esse período inicial de maior taxa de remoção de íons pode ser explicado pela maior disponibilidade dos sítios ativos do adsorvente no começo do processo, sendo reduzida conforme ocorre a ocupação progressiva do adsorvente. Talvez, também se possa atribuir este fenômeno à presença de diferentes forças de ligação que possam estar ocorrendo no sólido. Nos primeiros momentos acontece a captura dos íons pelo sólido, os quais formam ligações fracas na superfície. Depois desse primeiro contato, inicia-se a adsorção química, representando a etapa mais lenta do processo.

SEN e GOMEZ (2011) observaram que a sorção de Zn^{2+} em bentonita ocorreu rapidamente nos primeiros 10 min de ensaio, sendo que depois desse período não houve aumento significativo até o equilíbrio aos 80 min. Além do fator disponibilidade, citaram o fato de o gradiente de concentração entre o sólido e a solução ser maior no começo do experimento.

Realizadas estas análises, escolheu-se o tempo de 30 min como tempo ótimo, visto que neste período houve uma taxa de remoção maior, obtendo-se 80% da remoção total do ensaio. É importante ressaltar que para aplicação industrial é necessário analisar a relação custo-benefício para escolha do tempo aplicado no processo de remoção, visto que tempo é uma variável chave dentro de um processo produtivo, estando diretamente relacionada com o gasto energético e desempenho.

5.1.3 Efeito da concentração de sólido adsorvente

Para representar a variação da remoção em função da concentração de adsorvente, realizou-se ensaios, mantendo constante o pH aproximado de 6 e o tempo de contato em 30 min. A Figura 18 mostra o percentual de remoção em função das diferentes concentrações de carvão ativado utilizadas. A concentração final da solução também foi avaliada, para facilitar a comparação com os padrões da legislação para o zinco.

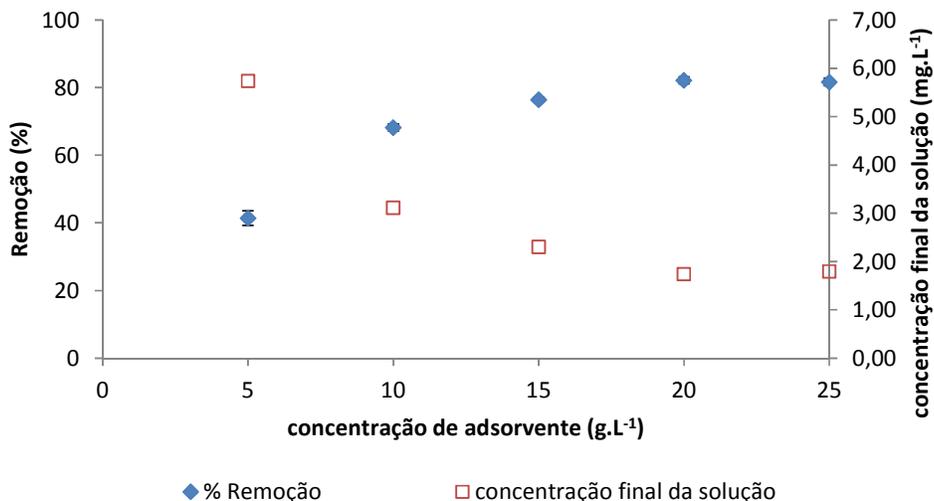


Figura 18. Remoção de íons Zn^{2+} e concentração final da solução em função da variação da concentração de adsorvente.

Observa-se que quanto maior a concentração de adsorvente utilizada, maior o percentual de remoção obtido. A partir de 20 g.L^{-1} de carvão, a remoção começa a estabilizar em torno de 82%. A estabilização da curva representa que a quantidade de íons removida da solução é igual à quantidade dessorvida pelo sólido, sendo assim, escolheu-se 20 g.L^{-1} como concentração de adsorvente ótima, o que representou uma massa de carvão ativado de 4 g para o experimento realizado.

Esse comportamento é similar ao observado por SELVI *et al.* (2000), os quais testaram a remoção do íon cromo hexavalente de uma solução aquosa através da adsorção em carvão ativado produzido a partir da fibra da casca de coco, verificando que o percentual adsorvido aumentou com o aumento da concentração de adsorvente utilizada. BABEL *et al.* (2002) também analisaram a sorção do íon Cromo, utilizando carvão ativado comercial, com e sem modificações químicas da sua superfície e observaram que, para todos os casos, conforme se aumentava a concentração de carvão ativado a eficiência aumentava até atingir um patamar.

Também é possível verificar que a partir de uma concentração de adsorvente de 10 g.L^{-1} , a concentração da solução final manteve-se abaixo da concentração máxima estabelecida pela legislação brasileira (CONAMA 430 de 2011), que é de 5 mg.L^{-1} . Para concentração de adsorvente definida como ótima, obteve-se uma concentração de 1,74

mg.L^{-1} para o efluente final, estando dentro dos limites estipulados para o estado do Rio Grande do Sul, de acordo com a Resolução CONSEMA 128 de 2006 (2 mg.L^{-1}). Os resultados mostram que a adsorção com carvão ativado nas condições avaliadas proporciona um tratamento eficiente para remoção de zinco, gerando um efluente residual em plenas condições de descarte de acordo com os padrões legais.

5.1.4 Isotermas de equilíbrio de adsorção

Através dos mesmos ensaios descritos no item 4.1.3, foi construída a isoterma de adsorção para o sistema estudado. Através da variação da massa de carvão ativado, obtiveram-se diferentes concentrações finais de solução, permitindo o cálculo da variação da concentração final em relação a inicial. Através da Equação 3 calculou-se o parâmetro Q_e (concentração do íon no sólido adsorvente) e plotou-se esses resultados em função de C_e (concentração da solução no equilíbrio). A Figura 19 mostra a Isoterma de equilíbrio do sistema.

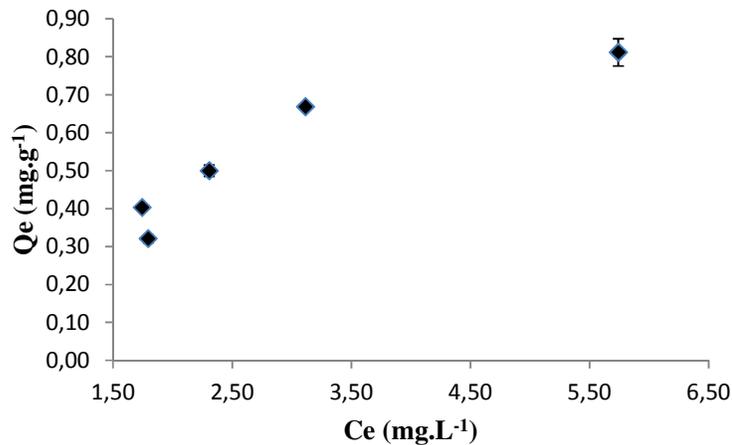


Figura 19. Isoterma de equilíbrio para o sistema carvão ativado-zinco.

Analisando qualitativamente a Isoterma, pode-se perceber que a inclinação da curva é mais acentuada para baixas concentrações de equilíbrio, representando um processo de adsorção mais efetivo, quando comparado a concentrações mais altas. Conforme a concentração vai aumentando, a inclinação da curva vai reduzindo,

tendendo a atingir um patamar. Esse comportamento se assemelha à isoterma tipo L, descrita por GILES *et al.* (1960). A diminuição da inclinação com o aumento da concentração do soluto no sólido adsorvente sugere que, conforme os sítios do sólido vão sendo ocupados restam menos sítios disponíveis para as partículas. Isso significa que quanto mais partículas são sorvidas, mais difícil vai se tornando a adsorção e desta forma o sólido atinge a saturação.

De acordo com GILES *et al.* (1974), isotermas desse tipo, representam um sistema de adsorção em que a força das interações entre o adsorbato e o adsorvente é maior do que as forças de ligação entre as partículas. Desta forma, a estabilidade do adsorbato nos sítios do adsorvente não depende da concentração da solução e o fator predominante para que ocorra a adsorção é a disponibilidade dos sítios do adsorvente. Neste caso, a adsorção se dá na superfície do adsorvente, não havendo formação de múltiplas camadas.

O formato convexo da isoterma (em relação ao eixo das ordenadas) indica que o processo de adsorção é favorável, pois mesmo em soluções de baixa concentração obtêm-se maiores quantidades de substância adsorvida pelo sólido (MCCABE *et al.*, 2001).

A análise do comportamento das isotermas permite a dedução de alguns mecanismos de adsorção que podem estar ocorrendo no sistema estudado. A análise quantitativa das isotermas através de modelos matemáticos é apresentada no item 5.1.5.

5.1.5 Modelos de Isotermas

A avaliação quantitativa das Isotermas de adsorção é realizada através do ajuste dos dados experimentais a modelos matemáticos. Os modelos de Langmuir e Freundlich são amplamente utilizados para descrever sistemas de sorção envolvendo metais (ONUNDI *et al.*, 2010; AMUDA, *et al.*, 2007; BENAVENTE, 2008; OSTROSKI *et al.*, 2009). Devido a isso, o ajuste dos dados experimentais obtidos, em relação a estes modelos foi testado. No entanto, modelos de isotermas de três parâmetros costumam proporcionar um melhor ajuste. Assim, foram testados também, os modelos de Redlich-Peterson e Sips. Os resultados das isotermas de adsorção calculadas para cada um dos modelos escolhidos, bem como a comparação com os dados experimentais são apresentados na Figura 20.

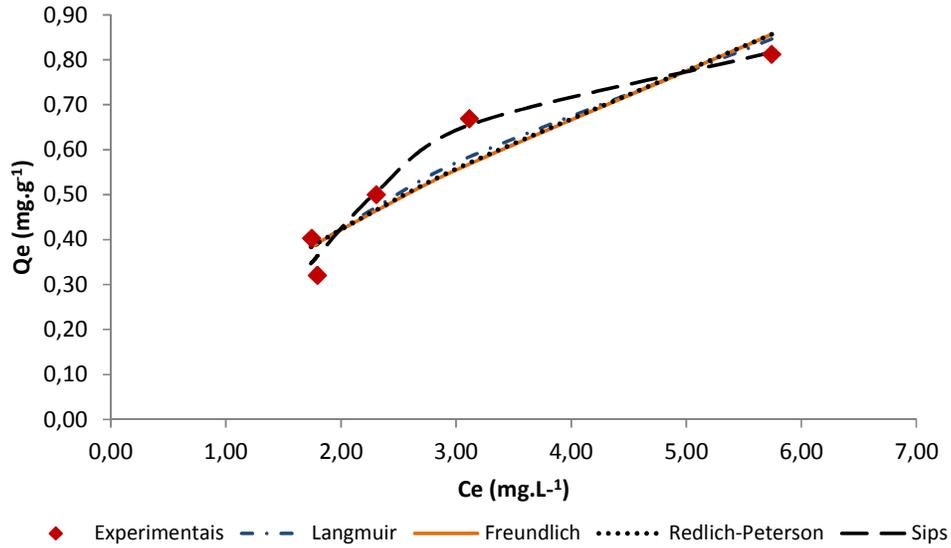


Figura 20. Ajuste dos dados experimentais aos modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips.

A estimativa dos parâmetros de cada um dos modelos de isoterma é possível através do ajuste dos dados experimentais. A qualidade do ajuste ao modelo representa o quanto o sistema estudado se enquadra nos preceitos definidos para aquele tipo de isoterma, sendo possível a dedução de alguns tipos de mecanismos que possam estar ocorrendo. Além disso, a obtenção dos parâmetros de cada modelo permite uma análise sobre a viabilidade de cada processo de adsorção. Os valores dos parâmetros calculados para as Isotermas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips, bem como os valores dos coeficientes de determinação são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Parâmetros do ajuste das Isotermas aos diferentes modelos matemáticos avaliados.

Langmuir		Freundlich		Redlich-Peterson		Sips	
Q_m	0,153	K_f	0,265	K_{RP}	0,919	Q_{ms}	0,871
K_L	1,806	n	1,490	a_{RP}	9,554	K_S	0,491
				β	0,410	γ	2,612
R^2	0,917	R^2	0,894	R^2	0,897	R^2	0,969
χ^2	0,030	χ^2	0,037	χ^2	0,036	χ^2	0,014

Para avaliar o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais, utilizou-se os valores de R^2 e χ^2 obtidos. Analisando os valores apresentados na Tabela 6, observa-se que o Modelo de Sips obteve o maior valor de R^2 (0,969) e o menor valor de χ^2 (0,014), em relação aos demais modelos.

O modelo de Sips associa os modelos de Langmuir e Freundlich, prevendo superfícies heterogêneas, mas considerando que o sistema atinge uma adsorção máxima. O melhor ajuste a este modelo sugere que para concentrações mais baixas, o sistema segue o modelo de Freundlich, sendo que para maiores concentrações, se comporta como Langmuir.

O coeficiente γ é um indicativo da heterogeneidade da superfície, sendo mais heterogênea, quanto mais próximo de zero for o parâmetro. O valor encontrado de 2,612 indica uma maior homogeneidade da superfície. Observando os valores de R^2 de Langmuir (0,917) e Freundlich (0,894), confirma-se o melhor ajuste ao modelo de Langmuir, o qual está baseado na adsorção homogênea.

Processos de adsorção, envolvendo zinco e outros metais divalentes em carvão ativado, estudados por outros autores também mostraram melhor ajuste ao modelo de Langmuir quando comparado ao modelo de Freundlich. Isso pode ser verificado na adsorção de Cu^{2+} , Pb^{2+} e Ni^{2+} , estudada por ONUNDI *et al.* (2010) e na adsorção de Fe^{2+} e Zn^{2+} estudada por KOUAKOU *et al.* (2013).

O valor de K_L do modelo de Langmuir representa a afinidade entre a superfície do adsorvente e o adsorbato. Quando $K_L C_i > 1$ considera-se a isoterma como favorável (HARO, 2013). Para o sistema estudado, o valor de $K_L C_i$ encontrado foi de 17,7, mostrando que a isoterma é favorável, como discutido no item 4.1.4.

A análise da Isoterma de Freundlich também permite uma conclusão coerente com os demais resultados. Um valor de $1/n$ igual à unidade representa um processo de adsorção independente da concentração da solução, produzindo uma isoterma linear, a qual é mais comumente encontrada para baixas concentrações analisadas. Quando $1/n$ é maior que 1, supõe-se um sistema de adsorção cooperativa, favorável para concentrações mais altas, mas desfavorável para baixas concentrações. Finalmente, valores de $1/n$ menores que 1, representam um processo de adsorção favorável em qualquer faixa de concentração (DADA *et al.*, 2012; AL-DEGS *et al.*, 2006). Consideram-se favoráveis os sistemas de sorção, para os quais o valor de n encontra-se

entre 1 e 10 (GOVINDARAJAN *et al.*, 2011). Assim, para o valor de n encontrado neste estudo, pode-se considerar o sistema de adsorção favorável. Além disso, o valor de $1/n$ menor que 1 representa uma curvatura de isoterma do tipo L, onde a sorção diminui com o aumento da ocupação dos sítios do sólido (SITE, 2011).

Modelos de três parâmetros apresentam maior probabilidade de ajuste aos dados experimentais. No entanto, o modelo de Redlich-Peterson, também de três parâmetros, não se ajustou da mesma forma que o modelo de Sips. Analisando as considerações que servem como base para cada modelo, percebe-se que o modelo de Redlich-Peterson considera exatamente o inverso do modelo de Sips, ou seja, em altas concentrações se ajusta melhor a Freundlich e em baixas concentrações se aproxima de Langmuir. Verifica-se que os valores de R^2 dos modelos de Redlich-Peterson e Freundlich foram bastante próximos, 0,897 e 0,894 respectivamente.

Desta forma, a análise dos parâmetros encontrados para cada isoterma, bem como a análise gráfica das isotermas obtidas, permitiu identificar que o sistema de adsorção estudado é favorável e que o modelo de Sips se ajustou melhor aos dados experimentais quando comparado às outras isotermas apresentadas.

5.2 Ensaios em Planta Piloto

Os ensaios em escala piloto foram realizados de forma a avaliar a variação da concentração residual da solução em função do tempo decorrido em cada ensaio. Os resultados de cada ensaio permitem a construção das curvas de ruptura correspondentes, a partir das quais é possível obter informações importantes a respeito do processo de sorção (citadas no item 2.5.3). Considerando que os ensaios foram realizados com uma concentração inicial de solução de Zn^{+2} de 10 mg.L^{-1} , considerou-se para solução tratada com carvão ativado, o valor de 1 mg.L^{-1} como concentração de ruptura e $9,8 \text{ mg.L}^{-1}$ como concentração de exaustão. A Figura 21 mostra os resultados das curvas de ruptura para as diferentes condições utilizadas.

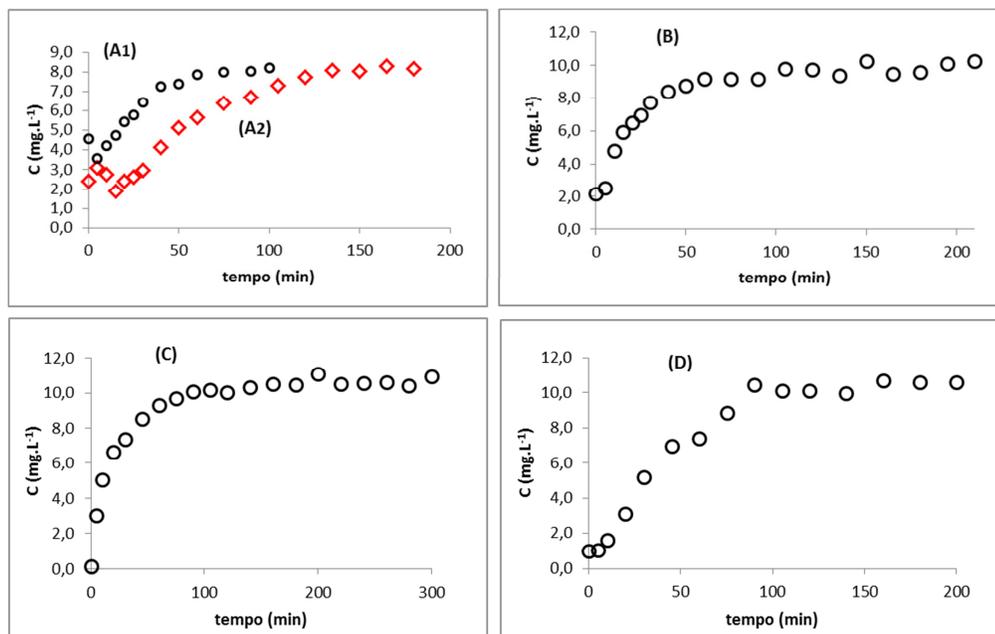


Figura 21. Curvas de Ruptura para concentração inicial de 10 mg.L⁻¹: (A1) Massa de carvão de 10 g e vazão de 20 mL.min⁻¹; (A2) Massa de carvão de 10 g e vazão de 15 mL.min⁻¹; (B) Massa de carvão de 13 g e vazão de 15 mL.min⁻¹; (C) Massa de carvão de 20 g e vazão de 15 mL.min⁻¹; (D) Massa de carvão de 40 g e vazão de 15 mL.min⁻¹.

Os experimentos tiveram início preenchendo a coluna de adsorção com 10 g de Carvão Ativado, ajustando-se uma vazão de 20 mL.min⁻¹ e utilizando o tempo de ensaio de 100 min, conforme representado pela curva A1 da Figura 19. Para estas condições, já nos instantes iniciais da corrida, a concentração residual do efluente apresentou valores entre 3 e 5 mg.L⁻¹, ou seja, a concentração de ruptura definida foi ultrapassada desde o instante zero. Observou-se que a concentração final do efluente aumentou rapidamente entre 5 e 60 min de ensaio e a partir deste momento tendeu a estabilizar. Dentro do período de realização do experimento não é possível afirmar que a concentração tenha atingido um patamar, pois os valores foram crescentes até a última medição, indicando uma concentração final em torno de 8 mg.L⁻¹. Sendo assim, o ensaio nestas condições não se mostrou satisfatório, pois não foi possível observar os pontos de ruptura e exaustão do leito.

SIVAPRAKASH *et al.* (2010), estudaram o efeito da vazão na sorção em coluna de leito fixo e observaram que valores maiores de vazão acarretavam em eficiências de sorção menores. Este comportamento foi atribuído ao fato de que o tempo de retenção

das partículas na coluna é reduzido com o aumento da vazão, resultando em uma interação menor entre o sorvente e o sorbato.

Desta forma, buscando uma maior eficiência de adsorção, decidiu-se reduzir a vazão do efluente através da coluna. Além disso, aumentou-se o tempo do experimento, visando atingir maior nitidez na identificação do ponto de exaustão do leito. A curva A2 da Figura 19 apresenta o resultado dos ensaios realizados utilizando massa de 10 g de carvão ativado, tempo de 180 min e vazão de $15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Os resultados mostrados na curva A2 indicam melhores índices de adsorção. A concentração final do efluente oscila abaixo de 3 mg/L nos primeiros 30 min de ensaio, e a partir deste momento aumenta constantemente até estabilizar em torno de 8 mg/L , decorridos 135 min. Observa-se que, com a redução da vazão, houve uma redução da concentração residual em relação ao ensaio representado por A1. Ainda assim, não foi possível identificar a ruptura do sistema, pois a concentração final do efluente foi superior a 1 mg/L desde o início do ensaio, e a concentração de saturação não foi atingida.

SAMUEL *et al* (2013), estudou a sorção de Cr^{6+} em leito fixo, verificando que a quantidade sorvida aumentou proporcionalmente ao aumento da altura do leito. Para proporcionar maiores alturas de leito, utilizam-se quantidades de sólido sorvente maiores, aumentando assim, o número de sítios disponíveis para sorção, melhorando a eficiência.

Optou-se, então, por aumentar a quantidade de carvão na coluna e conseqüentemente a altura do leito. Os resultados dos ensaios realizados em 210 min, utilizando-se 13 g de carvão ativado. como leito são representados na curva B da Figura 19. Notam-se duas principais diferenças em relação à curva A2: maior inclinação, representando um aumento mais rápido da concentração e a estabilização da curva em valores mais elevados de concentração, entre 9 e $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, a partir de 60 min de ensaio. Neste ensaio, foi possível a identificação da exaustão do leito, mas ainda assim, não foi possível a identificação do ponto de ruptura, sendo necessário um novo aumento da massa de adsorvente, representado pela curva C.

A curva C da Figura 19 representa os ensaios realizados com 20 g de sólido adsorvente como leito. A vazão foi mantida em $15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e considerando que a utilização de um leito mais alto deveria adiar a exaustão do leito, foram utilizados 300

min para o ensaio. Pela primeira vez, observa-se o aparecimento de um ponto abaixo da concentração de ruptura ($0,13 \text{ mg.L}^{-1}$) no instante inicial do teste. No entanto, a concentração aumenta imediatamente, atingindo a saturação aos 90 min. Percebe-se que o aumento da massa realmente influencia no processo de adsorção, aumentando o tempo de exaustão do leito e também a inclinação inicial da curva de ruptura. HARO (2013) explica que a inclinação da curva de ruptura está relacionada com o comprimento da zona de transferência de massa. Uma curva mais inclinada representa uma ZTM mais estreita, se aproximando da função degrau que representa a idealidade. Sendo assim, quanto maior a inclinação da curva, mais eficiente o processo de sorção.

Com o objetivo de aumentar o tempo até a ruptura do sistema, testou-se um sistema de adsorção com 40 g de carvão ativado. Desta vez, o tempo de corrida estipulado foi de 200 min, pois se observou que a saturação dos ensaios anteriores não ultrapassava os 100 min de ensaio. Os resultados são apresentados na curva D. Nesta curva, a concentração residual permanece próxima de 1 mg.L^{-1} por aproximadamente 5 min, aumentando na sequência, atingindo a saturação em 90 min, quando estabiliza na faixa de 10 mg.L^{-1} . O aumento da massa propiciou um leve aumento no tempo de ruptura em relação à curva C. Também é possível verificar que a inclinação da curva D é menor que a anterior, sugerindo uma ZTM mais comprida.

Desta forma, a curva D apresentou melhores resultados em comparação às outras curvas, permitindo a identificação do ponto de ruptura do sistema e do ponto de exaustão. Sendo assim, pode-se dizer que a melhor condição operacional dentre as avaliadas, foi aquela utilizando uma vazão de 15 mL.min^{-1} e 40 g de sólido adsorvente. Esse resultado sugere que uma menor vazão de efluente aplicada, proporciona um maior tempo de contato entre o sólido e a solução, tornando a remoção mais eficiente. Do mesmo modo, uma maior quantidade de sólido utilizada, aumenta o comprimento do leito, oferecendo uma maior área de contato e mais sítios disponíveis para adsorção.

Observa-se ser possível a remoção do zinco abaixo dos padrões legais. Esses resultados mostram o potencial da utilização do carvão ativado no tratamento de efluentes contendo zinco, em um processo industrial, bastando a adequação das condições operacionais de acordo com os objetivos de cada processo.

5.3 Dificuldades Experimentais

A realização dos ensaios em planta piloto envolveu uma série de etapas desde o início do funcionamento da planta até a obtenção de resultados representativos para o estudo. Inicialmente houve alguns problemas para colocar a planta em funcionamento, pois tanto a planta, quanto o microcomputador conectado a ela, não operavam desde 2007. O primeiro grande desafio encontrado foi ativar a comunicação entre a planta e o *software*. Essa comunicação é fundamental para realização dos testes, pois todas as válvulas da planta são do tipo solenóide e funcionam apenas através de acionamento automático. O microcomputador conectado à planta estava ultrapassado e não havia mais compatibilidade com a rede, tendo que ser substituído. Após a instalação do *software* Elipse no novo computador percebeu-se que o *driver* da placa de aquisição de dados do programa (ADAM 4000/5000) estava com a licença expirada. Dessa forma foi necessária a aquisição de nova licença para finalmente o *driver* ser instalado e o *software* atualizado.

Após esta etapa, conseguiu-se então colocar a planta em funcionamento. Por estar muito tempo parada, na sequência foi necessário realizar a limpeza das tubulações e posteriormente, realizar corridas iniciais, fazendo circular através da planta soluções de $Zn(SO)_4$, apenas para ambientar a tubulação.

Não foi possível a utilização do detector ultravioleta instalado na planta, visto que o equipamento não realiza leituras no comprimento de onda do zinco. Sendo assim, as amostras tiveram que ser coletadas através das válvulas 12 e 13 mostradas na Figura 14 para realização das leituras em espectrofotômetro de bancada.

Outra fonte de dificuldade foi a manutenção da vazão da corrente. Tentou-se operar com vazões maiores, mas houve rompimento de conexões e tubulações. Houve a substituição de componentes e foram realizados testes até encontrar uma faixa de vazão operacional, que fosse suficientemente estável.

Passado todo período de ajuste, o equipamento hoje opera bem e sem problemas maiores. Observa-se sempre ser importante cuidar as limitações operacionais nos estudos realizados. O aprendizado durante este período não pode ser medido em valores e parâmetros, mas abriu portas para o desenvolvimento da presente pesquisa e de outras que estão sendo realizadas.

6 CONCLUSÕES

Este estudo avaliou a remoção de íons zinco pela técnica de adsorção em carvão ativado, através da realização de testes em escala laboratorial e piloto. Os ensaios em bancada permitiram a determinação dos parâmetros ótimos de adsorção e construção da isoterma de equilíbrio do sistema. Os ensaios em escala piloto serviram para simular um processo industrial, analisando a curva de ruptura do sistema. Os resultados obtidos levaram às seguintes conclusões:

- A técnica de adsorção em carvão ativado comercial mostrou-se eficiente para remoção de íons zinco de soluções aquosas;
- O processo de adsorção é altamente influenciado pelos parâmetros pH, tempo de contato e concentração de sólido adsorvente, sendo que devem ser avaliadas as condições ótimas do sistema, as quais proporcionam as melhores eficiências de remoção dos íons. Através dos ensaios em batelada foi possível identificar o pH ótimo de adsorção em torno de 6 e o tempo ótimo de contato entre o adsorvente e adsorbato foi definido em 30 min. A análise da influência da concentração de sólido adsorvente no meio mostrou que com 20 g.L^{-1} de carvão ativado foi possível remover aproximadamente 82% dos íons da solução, sendo este o valor determinado como ótimo.
- A isoterma de equilíbrio do sistema apresentou um formato convexo em relação ao eixo das ordenadas, sendo similar à isoterma tipo L, mostrando que o processo de adsorção estudado é favorável.
- A comparação com diferentes modelos matemáticos de isotermas mostrou que o modelo de SIPS apresentou melhor ajuste aos dados experimentais, quando comparado aos demais modelos. Os resultados sugerem que para concentrações mais baixas, o sistema segue o modelo de Freundlich, sendo que para maiores concentrações, se comporta como Langmuir. O coeficiente γ encontrado de 2,612 indicou uma maior homogeneidade da superfície.
- Os ensaios em planta piloto permitiram identificar a melhor condição operacional dentre as estudadas. Os experimentos realizados com vazão de 15

$\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e massa de adsorvente utilizada como leito de 40 g permitiram a construção da melhor curva de ruptura, onde foi possível identificar o ponto de ruptura aos 5 min e a exaustão do leito aos 90 min.

- Através da análise das diferentes condições operacionais foi possível identificar que menores vazões e maiores quantidades de adsorvente no leito, permitem melhores condições de troca iônica entre o efluente e o leito, proporcionando melhores resultados.

- A técnica de adsorção em leito fixo mostrou-se uma boa alternativa para o tratamento de soluções aquosas de zinco, sendo possível o descarte dentro dos padrões exigidos pela legislação.

Para dar continuidade aos estudos de adsorção por carvão ativado, visando a aplicação industrial e a solução de problemas ambientais relacionados aos efluentes gerados, sugere-se os seguintes estudos futuros:

1. Realização de ensaios em planta piloto com a utilização de soluções multicomponentes, avaliando a interferência de outros componentes na eficiência de adsorção do zinco.
2. Análise do tratamento de efluente real de indústrias do setor metal-mecânico.
3. Avaliação de outras condições experimentais (variação de vazão, temperatura, massas de adsorvente).
4. Avaliação do processo de dessorção do adsorbato, visando a reutilização dos metais e do adsorvente no processo produtivo.
5. Avaliar a viabilidade econômica da incorporação do processo de adsorção como tratamento de efluentes industriais.

7 REFERÊNCIAS

ABCEM - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CONSTRUÇÃO METÁLICA. Comitê de Galvanização a fogo. *O que é galvanização a fogo*. Disponível em <<http://www.abcem.org.br/galvanize/galvanizacao-a-fogo.php>> Acesso em: 6/11/2011.

ACHARYA, J.; SAHU, J. N.; SAHOO, B. K.; MOHANTY, C. R.; MEIKAP, B. C. Removal of chromium(VI) from wastewater by activated carbon developed from Tamarin wood activated with zinc chloride. *Chemical Engineering Journal*, v. 150, p. 25-39, 2009.

AKPOMIE, G. K.; ABUH, M. A.; OBI, N. D.; NWAFOR, E. C.; EKERE, P. O.; ONYIAH, I. M. Modelling on the Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics for Zinc (II) Ions Removal from Solution by “Aloji” Kaolinite Clay. *International Journal of Basic and Applied Science*, v. 02, n. 01, p. 173-185, 2013.

AL-DEGS, Y. S.; EL-BARGHOUTHI, M. I.; ISSA, A. A.; KHRAISHEH, M. A.; WALKER, G. M. Sorption of Zn(II), Pb(II), and Co(II) using natural sorbents: Equilibrium and kinetic studies. *Water Research*, v. 40, p. 2645-2658, 2006.

ALMEIDA, M. Galvanização por imersão a quente. *Revista Tratamento de Superfície*, [S.l.], Ed. 163, p. 34-40, set./out. 2010. Disponível em <<http://www.abts.org.br>>. Acesso em: 10 de janeiro de 2014.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. *Standard methods for the examination of water and waste water*. 20 th ed. Washington, 1999.

AMUDA, O. S.; GIWA, A. A.; BELLO, I. A. Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon. *Biochemical Engineering Journal*, v. 36, p. 174–181, 2007.

ANDRADE, M. L.; CUNHA, L. M.; GRANDRA, G.; RIBEIRO, C. *Agregando Qualidade: Aços Galvanizados*. Mineração e Metalurgia, nº 38. BNDES – Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social. 2000.

BABEL, S.; KURNIAWAN, T.A. Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan. *Chemosphere*, v. 64, p. 951-957, 2004.

BARDAL, E. *Corrosion and Protection*. 1ª ed. London: Ed. Springer-Verlag, 2003.

BELLINE, J. B. *Sorção de lantanídeos em meio aquoso visando ao estudo de rejeitos nucleares*. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do SUL, Porto Alegre, 2009.

BENAVENTE, M. *Adsorption of Metallic Ions onto Chitosan: Equilibrium and Kinetic Studies*. 2008. 61 f. Tese (Licenciatura) - Division of Transport Phenomena, Department of Chemical Engineering and Technology, Royal Institute of Technology, Stockholm, 2008.

BENNOUR, H. A. M. Influence of pH and Ionic Strength on the Adsorption of Copper and Zinc in Bentonite Clay. *Chemical Science Transactions*, v. 1(2), p. 371-381, 2012.

BRATBY, J. *Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment*. 2ª ed. London: ed. Iwa publishing, 2006.

BYEON, S.; KAVITHA, D.; PONVEL, K. M.; KIM, K.; LEE, C. Surface modified granular activated carbon for enhancement of nickel adsorption from aqueous solution. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 26, p. 1748-1753, 2009.

CASCIANO, P. N. S. *Eletrodeposição e caracterização de revestimentos de Co-Mo e avaliação frente à corrosão e à reação de desprendimento de hidrogênio*. 2009. 77 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Curso de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Divisão de Toxicologia, Genotoxicidade e Microbiologia Ambiental. *Ficha de Informações Toxicológicas do zinco*. 2012. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/zinco.pdf>>. Acesso em: 12 de janeiro de 2014.

CHEN, C. Evaluation of Equilibrium Sorption Isotherm Equations. *The Open Chemical Engineering Journal*, v.7, p. 24-44, 2013.

CLAUDINO, A. *Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE – CONSEMA. Resolução nº 128 de 2006. Dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. Disponível em: <https://www.univates.br/unianalises/media/imagens/Anexo_IV_61957_3.pdf>

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. *Diário Oficial da União nº 053*, p. 58-63. 2005. Disponível em <www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Disponível em <www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. Resolução nº 396, de 03 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. *Diário Oficial da União nº 66*, p. 64-68, 2008. Disponível em <www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=562>.

COOK, M. *Galvanization in the European Union*. In: GalvaBrasil – Congresso Brasileiro de Galvanização, 2013, São Paulo. Disponível em: <<http://pt.slideshare.net/GalvaBrasil/gb2013-murray-cookeuropean-general-galvanizers-association>>. Acesso em: 28 de janeiro de 2014.

COSTA, C. A.; SCHNEIDER, I. A. H.; RUBIO, J. Remoção de metais pesados por sorção em subproduto do beneficiamento de carvão. *Saneamento Ambiental*, v. 59, n. 4, p. 50-56, 1999.

COSTA C. A.; SCHNEIDER I. A. H.; RUBIO J. Plantas Aquáticas Secas: uma Alternativa Moderna para Remoção de Metais Pesados de Efluentes Industriais. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 5, n.1-2, p. 19-24, 2000.

DADA, A.O.; OLALEKAN, A.P.; OLATUNYA, A. M.; DADA, O. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. *Journal of Applied Chemistry*, v. 3, p. 38-45, 2012.

DAWODU, F. A.; AKPOMIE, G. K.; EJKEME, M. E.; EJKEME, P. C. N. The Use of Ugwuoba Clay as an Adsorbent for Zinc (II) Ions from Solution. *International journal of multidisciplinary sciences and engineering*, v. 3. n. 8, 2012.

DUMONT, M. R. *Síntese e caracterização de Alumina- γ nanoestruturada dopada com céria e zircônia, obtida por rota sol-gel, para uso em washcoat de catalisadores automotivos*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

ERTO, A.; GIRALDO, L.; LANCIA, A.; MORENO-PIRAJÁN, J. C. A Comparison Between a Low-Cost Sorbent and an Activated Carbon for the Adsorption of Heavy Metals from Water. *Water Air Soil Pollut*, v. 224, p. 1531, 2013.

FEPAM – FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL HENRIQUE LUIZ ROESSLER. Qualidade das águas da bacia hidrográfica do rio dos sinos. Disponível em: < http://www.fepam.rs.gov.br/qualidade/qualidade_sinos/sinos.asp>. Acesso em: 13 de fevereiro de 2014.

FÉRIS, L A. *Utilização do subproduto do beneficiamento do carvão na remoção de poluentes em meio aquoso*. 2001. 97 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

FOO, K.Y. & HAMEED, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, v. 156, p. 2–10, 2010.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. *The Journal of Physical Chemistry*. v. 57, p. 385–470, 1906.

GALIATSATOU, P.; METAXAS, M.; KASSELOURI-RIGOPOULOU, V. Adsorption of zinc by activated carbons prepared from solvent extracted olive pulp. *Journal of Hazardous Materials*, v. 91, p. 187- 203, 2002.

GALVINFO CENTER. *O Processo de Eletro galvanização Contínuo para Chapas de Aço*. GalvInfoNote 2.2. 2011. Disponível em: < http://www.icz.org.br/upfiles/arquivos/GalvInfoNotes/GalvInfoNote_2_2.pdf >. Acesso em: 13 de janeiro de 2014.

GARG, U. K.; KAUR, M. P.; SUD, D.; GARG, V. K. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by adsorption on treated sugarcane bagasse using response surface methodological approach. *Desalination*, v. 249, p. 475-479, 2009.

GEANKOPLIS, C.J. *Transport Processes and Unit Operations*. 3ª ed. New Jersey, Prentice Hall International, Inc., 1993.

GENTIL, V. *Corrosão*. 2ª ed. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara dois, 1982.

GILES, C.H; MACEWANS, T.H; NAKHWA, N; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific areas of solids. *Journal of the Chemical Society*, p. 3973-3993, 1960.

GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A General Treatment and Classification of the Solute adsorption Isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 47, p.755-765, 1974.

GOVINDARAJAN, C.; RAMASUBRAMANIAM, S.; GOMATHI, T.; SUDHA, P. N. Studies on adsorption behavior of Cadmium onto nanochitosancarboxymethyl cellulose blend. *Scholars research library*, V. 3 (5), P. 572-580, 2011.

GRAY, L. *The elements: zinc*. 1ª ed. New York: Ed. Marshall Cavendish Corporation, 2006.

HARO, N. K. *Remoção de bisfenol-A por adsorção*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

HO, Y. S.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Equilibrium isotherm studies for the sorption of Divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead Single component systems. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 141, p. 1-33, 2002.

IBRAM – INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO. Tendência de crescimento em galvanização pode estimular indústria mineral. 22 DE OUTUBRO DE 2013. Disponível em: < http://www.ibram.org.br/150/15001002.asp?ttCD_CHAVE=199667 >. Acesso em: 24 de janeiro de 2014.

KANANI, N. *Electroplating: Basic Principles, Processes and Practice*. 1ª ed. Oxford, U.K.: Ed. Elsevier Advanced Technology, 2004.

KAZEMIPOUR.M; ANSARI.M; TAJROBEHKAR.S; MAJDZADEH.M; KERMANI.H. Removal of lead, cadmium, zinc, and copper from industrial wastewater by carbon developed from walnut, hazelnut, almond, pistachio shell, and apricot stone. *Journal of Hazardous Materials*, v. 150, p. 322–327, 2008.

KOUAKOU, U.; ELLO, A. S.; YAPO, J. A.; TROKOUREY, A. Adsorption of iron and zinc on commercial activated carbon. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, v. 5(6), p. 168-171, 2013.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces on glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, v. 40, p. 1361-1403, 1918.

LEHMANN, M.; ZOUBOULIS, A. I.; MATIS, K. A. Removal of Metal Ions from Dilute Aqueous Solutions. *Chemosphere*, v. 39, p. 881-892, 1999.

LENZI, E.; ALMEIDA, V. C.; FAVERO, L. O. B.; BECKER, J. B. Detalhes da utilização do íon Hidróxido, HO-, no tratamento de efluentes contaminados com metal pesado zinco. *Acta Scientiarum. Technology*, Maringá, v. 33, n. 3, p. 313-322, 2011.

LEW, K. *Understanding the elements of the periodic table: zinc*. 1ª ed. New York: The Rosen Publishing Group, Inc., 2008.

LEWINSKY, A. A. *Hazardous materials and wastewater: treatment, removal and analysis*. 1ª ed. New york: ed. Nova science pub inc, 2007.

LIMOUSIN, G.; GAUDET, J. P.; CHARLET, L.; SZENKNECT, S. BARTHE'S, V.; KRIMISSA, M. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, v. 22, p. 249–275, 2007.

LO, S. F.; WANG, S. Y.; TSAI, M. J.; LIN, L. D. Adsorption capacity and removal efficiency of heavy metal ions by Moso and Ma bamboo activated carbons. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 90. P. 1397-1406, 2012.

LOPEZ-RAMON, M. V.; STOECKLI, F.; MORENO-CASTILLA, C.; CARRASCO-MARIN, F. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon*, v. 37, p. 1215-1221, 1999.

MAASS, P.; PEISSKER, P. *Handbook of hot-dip galvanization*. Weinheim: Wiley & Sons, Incorporated, John, 2011.

MARCANTONIO, A. S. *Toxicidade do sulfato de cobre e do sulfato de zinco para rã-touro, rana catesbeiana shaw, 1802: Toxicidade aguda e crônica e parâmetros Hematológicos*. 2005. 107 f. Tese (Doutorado em Aquicultura de Águas Continentais) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2005.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. *Unit operations of chemical engineering*. 5th ed. New York: McGraw-Hill, 1993.

METCALF, L.; EDDY, H. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. 4ª ed. Revisado por TCHOBANOGLOUS, G.; BURTON, F. L.; STENSEL, H. D. Boston: McGraw-Hill, 2003.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria nº 357, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Disponível em < bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>.

NETO, A. P.; BRETZ, J. S.; MAGALHÃES, F. S.; MANSUR, M. B.; ROCHA, S. D. F. Alternativas para o tratamento de efluentes da indústria galvânica. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.13, n.3, p. 263-270, 2008.

NGOH, F. E. *Heavy Metals Adsorption by Fiber Ash*. 2006. 36 f. Tese (Mestrado) – Applied Environmental Measurement Techniques, Chalmers University of Technology, Suécia, 2006.

OKEOLA, O. F.; ODEBUNMI, E. O.; AMEEN, O. M. Comparison of sorption capacity and surface area of Activated carbon prepared from jatropha curcas fruit Pericarp and seed coat. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, v. 26(2), p. 171-180, 2012.

ONUNDI, Y. B.; MAMUN, A. A.; AL KHATIB, M. F.; AHMED, Y. M. Adsorption of copper, nickel and lead ions from synthetic semiconductor industrial wastewater by palm shell activated carbon. *International Journal of Environmental Science and Technology*, V. 7 (4), P. 751-758, 2010.

OSTROSKI, I. C.; BARROS, M. A. S. D; SILVA, E. A.; DANTAS, J. H.; ARROYO, P. A.; LIMA, O. C. M. A comparative study for the ion exchange of Fe(III) and Zn(II) on zeolite NaY. *Journal of Hazardous Materials*, v. 161, p. 1404–1412, 2009.

PEREIRA, F. V. *Remoção de íons zinco (II) de efluentes derivados de processos de galvanoplastia utilizando rejeitos de fibras vegetais modificadas quimicamente*. 2008. 131 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2008.

POLITO, G. *Corrosão em estruturas de concreto armado: Causas, mecanismos, prevenção e recuperação*. 2006. 191 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Especialização em Avaliação e Perícia) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

PONTE, H. A. *Fundamentos da corrosão*. Curitiba, 2003, 18 p. Apostila da disciplina de Eletroquímica aplicada e corrosão – Setor de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Ministério da Educação e do Desporto.

PORTAL LABORATÓRIOS VIRTUAIS DE PROCESSOS QUÍMICOS. Adsorção e Permuta Iônica: Fundamentos e Princípios físico-químicos. Disponível em: <http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=450&id=188&option=com_content&task=view>. Acesso em: 08 de fevereiro de 2014.

POURBAIX, M. *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. Houston: NACE, 2. ed., 1974.

REDLICH, O. PETERSON, D. L. A useful adsorption isotherm, *The Journal of Physical Chemistry*. v. 63, p. 1024, 1959.

ROCHA, W. D. *Carvão ativado a partir de resíduos agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos*. 2006. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) – Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2006.

ROMANO, C. *Gestão de segurança e saúde ocupacional em galvanoplastia – Aplicação do método Renault à OHSAS 18001*. 2006. 184 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

ROMBALDO, C. F. S. *Síntese de carvão ativado e óleo combustível a partir de borracha de pneu usado*. 2008. 108f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade de Campinas, 2008

SAMUEL, J.; PULIMI, M.; PAUL, M. L.; MAURYA, A.; CHANDRASEKARAN, N.; MUKHERJEE, A. Batch and continuous flow studies of adsorptive removal of Cr(VI) by adapted bacterial consortia immobilized in alginate beads. *Bioresource Technology*, v. 128, p. 423–430, 2013.

SCHAEFER, L. F. D. *Gestão de riscos em uma empresa de galvanoplastia com processo de oxidação negra do Vale do Rio Pardo/RS*. 2013. 116 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) – Área de Concentração em Gestão e Tecnologia Ambiental, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental, Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, 2013.

SCHETTINO JR, M. A. *Ativação química do carvão de casca de arroz utilizando NaOH*. 2004. 79f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2004.

SELVI, K.; PATTABHI, S.; KADIRVELU, K. Removal of Cr (VI) from aqueous solution by adsorption onto activated carbon. *Bioresource Technology*, v. 80, p. 87-89, 2001.

SEN, T. K.; GOMEZ, D. Adsorption of zinc (Zn^{2+}) from aqueous solution on natural bentonite. *Desalination*, v.267, p. 286-294, 2011.

SILVA, L. F. *Dimensionamento de um sistema de dutos para um sistema de ventilação local exaustora em galvanoplastia*. 2009. 24 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

SIPS, R. Combined form of Langmuir and Freundlich equations. *Journal of Chemical Physics*, v. 16, p. 490–495, 1948.

SITE, A. D. Factors Affecting Sorption of Organic Compounds in Natural Sorbent/Water Systems and Sorption Coefficients for Selected Pollutants. A Review. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 30, n. 01, p. 187-253, 2001.

SIVAPRAKASH, B.; RAJAMOHAN, N.; SADHIK, A. M. Batch and column sorption of heavy metal from aqueous solution using a marine alga *Sargassum tenerrimum*. *International Journal of ChemTech Research*, v. 2, n.1, p. 155-162, 2010.

SHINZATO, M. C. Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: Revisão Crítica. *Revista do Instituto Geológico*, v. 27-28 (1/2), p. 65-78, 2007.

SPARKS, D.L. Sorption | Metals. In: HILLEL, D.; HATFIELD, J.L.; POWLSON, D.S.; ROSENWEIG, C.; SCOW, K.M.; SINGER M.J.; SPARKS, D.L. *Encyclopedia of Soils in the Environment*, Oxford UK: Ed. Elsevier Ltd, 2005, p. 532-537.

SULAIMAN, O.; GHANI, N. S.; RAFATULLAH, M.; HASHIM, R.; AHMAD, A. Sorption Equilibrium and Thermodynamic Studies of Zinc (II) Ions from Aqueous Solutions by Bamboo Sawdust. *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 32, p. 283-590, 2011.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Toxicological review of Zinc and compounds. Washington, DC, 2005.

UNDIN, T. *Development and improvement of methods for characterization of HPLC stationary phases*. Tese - Department of Physical and Analytical Chemistry Licentiate Thesis, 2011.

UZUN, I.; GUZEL, F. Adsorption of some heavy metal ions from aqueous solution by activated carbon and comparison of percent adsorption results of activated carbon with those of some other adsorbents. *Turkish Journal of Chemistry*, v.24, p. 291-297, 2000.

VALENCIA, C. A. V. *Aplicação da Adsorção em Carvão Ativado e outros Materiais Carbonosos no Tratamento de Águas Contaminadas por Pesticidas de Uso Agrícola*. 2007. 116 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

VAZ, L. G. L. *Performance do processo de coagulação/floculação no tratamento do efluente líquido gerado na galvanoplastia*. 2009. 100 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2013.

VYAS, R. K.; KUMAR, S.; KUMAR, S. Determination of micropore volume and surface area of zeolite molecular by D-R and D-A equations: A comparative study. *Indian Journal of Chemical Technology*, v.11, p. 704-709, 2004.

WATT, A.; PHILIP, A. *Electroplating and Electrefining of Metals*. London: Wexford College Press, 2005.

ZANELLA, O. *Sorção de nitrato em carvão ativado tratado com CaCl₂: estudo de ciclos de sorção/regeneração*. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do SUL, Porto Alegre, 2012

ZEMPULSKI, L. N.; ZEMPULSKI, M. F. S. *Dossiê Técnico – Oxidação Negra*. Paraná: Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas, 2008.

ZHANG, X. G. *Corrosion and electrochemistry of zinc*. 1^a ed. New York: Springer US, 1996.

ZHAO, G.; WU, X.; TAN, X.; WANG, X. Sorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions: A Review. *The Open Colloid Science Journal*, Hefei, v. 4, p. 19-31, 2011.

ZHANG, Y.; LI, Y.; YANG, L.; MA, X.; WANG, L.; YE, Z. Characterization and adsorption mechanism of Zn^{2+} removal by PVA/EDTA resin in polluted water. *Journal of Hazardous Materials*, v. 178, p. 1046-1054, 2010.

8 ANEXOS

ANEXO 1 - Metodologia de Determinação do zinco

Este Anexo apresenta o procedimento para determinação do zinco e construção da curva de calibração para cálculo da concentração baseado no Standard Methods 3500-Zn, pelo Método Zincon (APHA, 1999).

1. Considerações Gerais

a) Princípio

O Zinco forma um complexo com o reagente zincon (2-carboxy-2-hidroxi-5sulformazyl benzeno) em pH 9. O cianeto é adicionado para complexar o zinco e metais pesados. A ciclohexanona é adicionada para liberar o zinco seletivamente do complexo com cianeto, e assim, o zinco pode ser complexado com o zincon formando uma coloração azul. O ascorbato de sódio reduz a interferência do manganês. O desenvolvimento da cor é estável na presença de cobre.

b) Concentração mínima detectável: 0,02 mg Zn. L⁻¹

2. Materiais e Equipamentos

- a) Equipamento colorimétrico: espectrofotômetro 620 nm.
- b) Provetas de 50 ml, graduadas com rolha de vidro – classe B.
- c) Erlenmeyer de 50 ml.
- d) Aparato para filtração: filtros 0,45 µm.

3. Reagentes

- a) Água deionizada
- b) Solução mãe de zinco: Dissolver 1000 mg de zinco metálico em 10 ml de HNO₃. Diluir e ferver para expelir óxidos de nitrogênio (utilizada apenas para fazer a curva de calibração).

- c) Solução padrão de zinco: Diluir 10 ml da solução mãe até 1000 ml (utilizada apenas para fazer a curva de calibração).
- d) Ascorbato de sódio, *fine granular powder*.
- e) Solução de cianureto de potássio: Dissolver 1 g de KCN em aproximadamente 50 ml de água e diluir até 100 ml (no balão volumétrico). Colocar num frasco âmbar de 100 ml.
- f) Solução tampão (pH 9): Dissolver 8,4 g de NaOH em aproximadamente 500 ml de água. Adicionar 31 g de H₃BO₃ e agitar até dissolver. Diluir até 1000 ml com água e agitar.
- g) Reagente zincon: Dissolver 100 mg (0,1 g) de zincon (2-carboxy-2-hidroxi-5sulfomazyl benzeno) em 100 ml de metanol.
- h) Ciclohexanona purificada.
- i) Ácido clorídrico, concentrado e 1N (utilizado para ajuste de pH).
- j) NaOH, 6N e 1N (utilizado para ajuste de pH).

4. Procedimento de rotina para determinação de Zn²⁺ em UV.

- a) A preparação das amostras deve ser feita em *erlenmeyers*, pois isso facilita a agitação. Sempre que se falar em agitação nos itens abaixo, entenda-se agitação rápida manual nos *erlenmeyers*, não exige uso de agitador.
- b) A curva de calibração é adequada para faixa de concentrações entre 0 e 7 ppm. Devido a isso, para concentrações maiores deve ser feita a diluição da amostra.
- c) Adiciona-se 20 ml da amostra (diluída) no erlenmeyer.
- d) Adiciona-se 0,5 g de ascorbato de sódio aos *erlenmeyers*, agitando logo após a adição.
- e) Adiciona-se 5 ml da solução tampão (pH 9) e agita-se. A adição dessa substância é fundamental, pois o KCN não pode ficar em meio ácido.
- f) Adiciona-se então 2 ml da solução de KCN preparada (a adição deve também ser feita em capela), agitando.
- g) Adiciona-se 3 ml da solução zincon (esse reagente é bastante volátil e deve-se ter bastante cuidado), agitando-se.
- h) Descarta-se 10 ml de cada frasco.

- i) Além das amostras, é necessário preparar o zero. O zero é uma amostra com todos os reagentes menos o que se quer medir. Nesse caso, adicionam-se 20 ml de água pura no erlenmeyer, e na sequência os demais reagentes (ascorbato, solução KCN e solução zincon).
- j) Para medida no UV, no PC, segue-se o seguinte caminho: *carry>> simple reads*.
- k) Para medida no UV, coloca-se o zero nas duas cubetas, e aciona-se o “zero” no programa *simple reads*. A partir daí, a cubeta de trás permanece no UV, enquanto a da frente é preenchida com as amostras seguintes. Para ler a medida de absorvância, pressiona-se “*read*”.
- l) Para cada medida deve-se proceder da seguinte forma: Adiciona-se 1 ml de ciclohexanona (exceto no zero), agita-se 10 s. Aguarda-se 1 min e faz-se a medida. Devem ser feitas no mínimo 3 medidas para que o resultado de absorvância seja a média.

5. Procedimento para determinação da curva de calibração

- a) Preparação dos padrões colorimétricos: colocar as quantidades de 0; 0,5; 1; 3; 5; 10 e 14 ml de solução padrão de Zn em provetas de 50 ml. Diluir cada um a 20 ml para soluções contendo 0; 0,25; 0,5; 1,5; 2,5; 5 e 7 mg Zn.L^{-1} . Adicionar os compostos seguintes misturando sempre após a adição: 0,5 g de ascorbato, 5 ml de solução tampão, 2 ml de solução KCN e 3 ml de solução zincon. Pipetar 20 ml de solução em um erlenmeyer de 50 ml. Reservar a solução remanescente para zerar o instrumento. Adicionar 1 ml de ciclohexanona aos erlenmeyers. Agitar por 10 s. Transferir porções de ambas as soluções para limpar as células de amostra. Usar a solução com ciclohexanona para zerar o colorímetro. Ler e anotar a absorvância da solução com ciclohexanona após 1 min.
- b) Tratamento das amostras: Para Zn total: Adicionar 1 ml de HCl e misturar, filtrar e ajustar em pH 7.

6. Cálculo

Ler a concentração de zinco em mg.L^{-1} direto da curva de calibração.