



Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Centro de Tecnologia
Departamento de Engenharia Química
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Preparação e caracterização de um material híbrido, à base de vermiculita modificada com quitosana, para a remoção de íons de chumbo presentes em efluentes sintéticos

Anne Priscila Oliveira da Silva

ORIENTADORA: Prof^a. Dr^a Josette Lourdes de Sousa Melo

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Jailson Vieira de Melo

NATAL/RN
Dezembro /2010

Anne Priscila Oliveira da Silva

Preparação e caracterização de um material híbrido, à base de vermiculita modificada com quitosana, para a remoção de íons de chumbo presentes em efluentes sintéticos

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, sob a orientação da Profa. Dr^a. Josette Lourdes de Sousa Melo e co-orientação do Prof. Dr. Jailson Vieira de Melo.

Natal/RN
Dezembro /2010

Catálogo da Publicação na Fonte.
UFRN / CT / PPGEQ
Biblioteca Setorial "Professor Horácio Nicolas Solimo".

Silva, Anne Priscila Oliveira da.

Preparação e caracterização de um material híbrido, à base de vermiculita modificada com quitosana, para a remoção de íons de chumbo presentes em efluentes sintéticos / Anne Priscila Oliveira da Silva. - Natal, 2010.

108 f.: il.

Orientadora: Josette Lourdes de Sousa Melo

Co-orientador: Jailson Vieira de Melo

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

1. Adsorção - Dissertação. 2. Vermiculita - Dissertação. 3. Quitosana - Dissertação. 4. Metais pesados - Chumbo - Dissertação. I. Melo, Josette Lourdes de Sousa. II. Melo, Jailson Vieira de. III. Título.

RN/UF/BSEQ

CDU 661.183(043.3)

SILVA, Anne Priscila Oliveira de – Preparação e caracterização de um material híbrido, à base de vermiculita modificada com quitosana, para a remoção de íons de chumbo presentes em efluentes sintéticos. Dissertação de mestrado, UFRN, Programa de Pós - Graduação em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia ambiental.

Orientadora: Profa. Dr^a. Josette Lourdes de Sousa Melo

Co-orientador: Prof. Dr. Jailson Vieira de Melo

RESUMO: Nos últimos anos, vêm sendo desenvolvidas pesquisas para obtenção de novos materiais e metodologias que visam minimizar problemas ambientais decorrente do descarte de efluentes industriais contaminados com metais pesados. A adsorção vem sendo utilizada como uma tecnologia alternativa eficaz, economicamente viável e potencialmente importante para a redução dos metais, principalmente quando se utiliza adsorventes naturais como alguns tipos de argilas. A quitosana, polímero de origem natural, presente na carapaça de crustáceos e insetos, também tem sido usada para esse fim. Dentre as argilas, a vermiculita se destaca pela sua boa capacidade de troca iônica e na sua forma expandida potencializa suas propriedades por aumentar bastante sua superficial específica. O presente trabalho teve como objetivo avaliar a funcionalidade do material híbrido obtido através da modificação da vermiculita expandida com quitosana na remoção de íons de chumbo (II) em efluentes aquosos. O material obtido foi caracterizado por espectroscopia do infravermelho (IV) com o intuito de se avaliar a eficiência da modificação da matriz inorgânica, a vermiculita, pelo material orgânico, a quitosana. A estabilidade térmica do material e a relação argila /polímero foram avaliadas através da termogravimetria. Para a avaliação da superfície do material foi usada a microscopia de varredura eletrônica (MEV) e (BET). A análise de BET revelou um aumento significativo da área superficial da vermiculita que, após interação com a quitosana, foi obtido um valor de 21, 6156 m²/g. Foram realizados ensaios de adsorção em função do tamanho de partícula, concentração e tempo. Os resultados mostram que a capacidade de remoção dos íons através da vermiculita foi, em média, de 88,4% para chumbo em concentrações na faixa de 20-200 mg/L e de 64,2 % na faixa de concentração de 1000 mg /L. Em relação ao tamanho de partícula, observou-se um aumento da adsorção com a diminuição da granulometria. Em função do tempo de contato, foi observado um equilíbrio de adsorção em 60 minutos com capacidade de adsorção. Os dados das isotermas foram ajustados a equação de Freundlich. O estudo cinético de adsorção mostrou que o modelo de pseudo segunda ordem descreve melhor o processo de adsorção, sendo encontrado os seguintes valores: $K_2 = 0,024 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, $Q_{\text{máx}} = 25,75 \text{ mg/g}$ valor bastante próximo do Q_e calculado = 26,31 mg/g . A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que o material utilizado pode ser utilizado em sistemas de tratamento de efluentes como fonte adsorvente de íons metálicos devido a sua alta capacidade de adsorção.

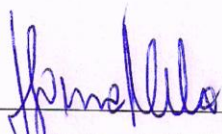
Palavras-chave: Vermiculita, quitosana, metais pesados, adsorção.

Anne Priscila Oliveira da Silva

Preparação e caracterização de um material híbrido, à base de vermiculita modificada com quitosana, para a remoção de íons de chumbo presentes em efluentes sintéticos

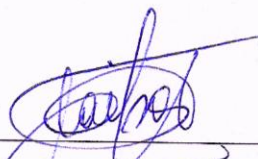
Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovado (a) em 06 de dezembro de 2010



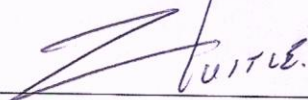
Prof.^ª Dr.^ª Josette Lourdes de Sousa Melo

Orientadora – DEQ/UFRN



Prof. Dr. Jailson Vieira de Melo

Co-orientador – DQ/UFRN



Prof. Dr. Carlos Alberto Martinez Huitle

Membro Interno – DQ/UFRN



Prof.^ª Dr.^ª Magna Angélica dos Santos
Bezerra Sousa

Membro Externo – IFRN

SILVA, Anne Priscila Oliveira de – Preparation and characterization of a hybrid material, of vermiculite modified with chitosan for the removal of lead ions present in synthetic wastewater. Dissertação de mestrado, UFRN, Programa de Pós - Graduação em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia ambiental.

Orientadora: Profa. Dr^a. Josette Lourdes de Sousa Melo

Co-orientador: Prof. Dr. Jailson Vieira de Melo

ABSTRACT

Actually, surveys have been developed for obtaining new materials and methodologies that aim to minimize environmental problems due to discharges of industrial effluents contaminated with heavy metals. The adsorption has been used as an alternative technology effectively, economically viable and potentially important for the reduction of metals, especially when using natural adsorbents such as certain types of clay. Chitosan, a polymer of natural origin, present in the shells of crustaceans and insects, has also been used for this purpose. Among the clays, vermiculite is distinguished by its good ion exchange capacity and in its expanded form enhances its properties by greatly increasing its specific surface. This study aimed to evaluate the functionality of the hybrid material obtained through the modification of expanded vermiculite with chitosan in the removal of lead ions (II) in aqueous solution. The material was characterized by infrared spectroscopy (IR) in order to evaluate the efficiency of modification of matrix, the vermiculite, the organic material, chitosan. The thermal stability of the material and the ratio clay / polymer was evaluated by thermogravimetry. To evaluate the surface of the material was used in scanning electron microscopy (SEM) and (BET). The BET analysis revealed a significant increase in surface area of vermiculite that after interaction with chitosan, was obtained a value of 21, 6156 m² / g. Adsorption tests were performed according to the particle size, concentration and time. The results show that the capacity of removal of ions through the vermiculite was on average 88.4% for lead in concentrations ranging from 20-200 mg / L and 64.2% in the concentration range of 1000 mg / L. Regarding the particle size, there was an increase in adsorption with decreasing particle size. In fuction to the time of contact, was observed adsorption equilibrium in 60 minutes with adsorption capacity. The data of the isotherms were fitted to equation Freundlich. The kinetic study of adsorption showed that the pseudo second- order model best describes the adsorption adsorption, having been found following values $K_2=0,024 \text{ g. mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ and $Q_{max}=25,75 \text{ mg/g}$, value very close to the calculated $Q_e = 26.31 \text{ mg / g}$. From the results we can conclude that the material can be used in wastewater treatment systems as a source of metal ions adsorbent due to its high adsorption capacity.

Key-words: Vermiculite, chitosan, heavy metals, adsorption.

Agradecimentos

Agradeço a Deus por sua infinita bondade em proporcionar-me condições de realizar esta caminhada, retirando do meu caminho as pedras que pareciam difíceis de serem transpostas.

Aos meus pais, Deusdedith Guilherme e Maria Zélia, que me incentivaram a buscar conquistar os meus ideais e tornar reais os meus sonhos.

À minha família, pelo apoio, carinho e compreensão durante a minha vida.

Aos meus orientadores Jailson Vieira de Melo e Josette Lourdes de Sousa Melo pelas valiosas idéias e pelo suporte dado a este trabalho.

Ao professor Marcelo Mendes Pedroza (IFTO) pelo incentivo, por todo conhecimento transmitido e o companherismo surgido no período de execução deste trabalho, em está sempre buscando colaborar para o desenvolvimento do mesmo.

À Moacir Pedrosa de Lima , que junto com a minha mãe me concedeu o apoio moral, carinho e dedicação através do seu convívio durante o meu desenvolvimento e agora sendo um pássaro que alçou vôo da gaiola da vida, pode está mais próximo do céu, cantando em glória por esta nova conquista em minha vida .

Aos espíritos de luz, que carinhosamente me acompanharam, apoiando e aconselhando durante esta conquista, especialmente o meu avô materno, Severino Gomes de Oliveira, mesmo não tendo conhecido devido a sua partida para a vida eterna, pode dar o alicerce à minha mãe, para repassar conselhos que lhe foram dadas, e agora possa está sorrindo por eu ter dado mais um passo a caminho ao ápice da montanha.

Aos professores Marconi Floripe Ginani e Franklin Nelson da Cruz, pela amizade, orientação, apoio pessoal, dedicação e disponibilidade que dedicaram em minha formação acadêmica .

À professora Dulce Maria de Araújo Melo pelas análises termogravimétricas e de análise da área superficial (BET) que tão gentilmente colaborou para elaboração deste trabalho e a Rodrigo e a Alexandre em viabilizar tais análises.

À professora Marcia Rodrigues Pereira, do Laboratório de Coloídes, pela a análise do infravermelho, e também a Ângelo pela sua gentileza na execução das análises.

A todos os companheiros do Laboratório de Instrumentação e a Dr^a. Anita Maria de Lima do LEACQ que contribuíram direta e indiretamente para a conclusão deste objetivo.

Aos professores Afonso Avelino Dantas e Eduardo Lins de Barros Neto, do Núcleo de Pesquisa em Petróleo e Gás (NUPEG–RN) pela colaboração através da análise de absorção atômica e aos colegas Batista e Paulino por terem tão gentilmente realizado as análises.

Ao professor Djalma Avelino Dantas e os bolsistas Artejore e Érico pela realização das análises de DRX e MEV no Laboratório de Microscopia de Varredura.

À Professora Raquel Franco de Souza Lima do Laboratório de Geoquímica da UFRN pela análise de fluorescência de raios-X e também pela compreensão de dona Lindaura, João Batista e Leandro em disponibilizar o espaço do laboratório de Geoquímica para realização do peneiramento das amostras.

Aos projetos CT-INFRA/ LIEM da FINEP pela realização das análises de microscopia de varredura eletrônica e difração de raios-X no Núcleo de Petróleo e Gás da UFRN.

À CAPES pelo apoio financeiro para execução deste trabalho.

Ao PPGEQ pela oportunidade de ter concedido realizar o mestrado nesta universidade para melhoramento acadêmico, em especial a Mazinha e seu Medeiros por todo apoio e pela agradável convivência durante todo o curso.

À Professora Magna Angelica dos Santos Bezerra Sousa (IFRN) pelo apoio e incentivo.

A todos os funcionários do departamento de Química, em especial a Moíses e Ivan, que com sua alegria me transmitiam paz para realização do meu trabalho.

À minha amiga de longa data Joselisse Carvalho, que desde a formação acadêmica compartilhamos momentos inesquecíveis nas nossas conquistas.

A todos que direta e indiretamente contribuíram para realização desta nova conquista em minha vida, o meu muito “OBRIGADA!”

Dedicatória

À minha mãe, Maria Zélia de Oliveira, que como uma leoa buscou atravessar os vendavais com o seu filhotinho em suas garras, sabendo me ensinar a conviver não somente como filha e sim como uma amiga, apoiando e estimulando, trilhando junto comigo os meus caminhos.

A ciência é uma tentativa de relacionar a caótica diversidade de nossa experiência sensorial com um sistema lógico e uniforme de pensamentos (Albert Einstein).

Sumário

1	Introdução.....	2
1.1	Objetivos.....	4
1.1.1	- Geral.....	4
1.1.2	- Específicos	4
2	Revisão bibliográfica.....	6
2.1	Metais pesados.....	6
2.1.1	Características e efeitos tóxicos do Chumbo (Pb).....	8
2.2	Adsorção.....	9
2.2.1	Isotermas de adsorção.....	11
2.2.2	Modelos cinéticos de adsorção.....	13
2.2.2.1	Modelo de Langmuir	13
2.2.2.2	Modelo de Freundlich.....	15
2.2.2.3	Modelos cinéticos	16
2.3	Materiais adsorventes	17
2.3.1	Vermiculita	17
2.3.1.1	Estudos recentes da vermiculita	20
2.3.2	Quitossana.....	22
2.3.2.1	Estudos recentes sobre a quitossana.....	24
2.4	Materiais híbridos	25
2.5	Planejamento estatístico	25
2.5.1	Planejamento experimental.....	25
2.5.2	Planejamento fatorial.....	27
3	Metodologia.....	29
3.1	- Material	29
3.1.1	- Matéria prima	29
3.1.2	- Solventes e reagentes utilizados	29
3.1.3	- Equipamentos	30
3.2	- Obtenção do material híbrido através da interação da vermiculita com a quitossana ...	30

3.2.1 - Padronização da amostra de vermiculita expandida	31
3.2.2 - Purificação da vermiculita.....	31
3.2.3 - Preparação do material híbrido	31
3.3 - Caracterizações.....	32
3.3.1 - Análise química (F-RX)	32
3.3.2 - Análise térmica (DTA/TGA)	33
3.3.3 - Difração de Raios - X (DRX).....	33
3.3.4 - Análise do MEV da Vermiculita.....	33
3.3.5 - Análise de infravermelho	34
3.3.6 - Análise de BET	34
3.3.7 - Umidade	34
3.3.8 – Cinzas	35
3.4 - Preparação do efluente sintético.....	35
3.5 - Ensaios de adsorção de íons de chumbo (Pb ⁺⁺).....	36
3.6 - Planejamento fatorial 2 ⁴ completo	36
3.6.1 - Matriz de planejamento fatorial 2 ⁴ completo	37
3.7 - Efeito da capacidade de remoção de íons de chumbo com a vermiculita revestida com quitosana, vermiculita natural e quitosana em pó.....	38
3.8 - Variação da concentração inicial do metal.....	39
3.9 - Cinética de adsorção em função da temperatura.....	39
3.10 - Cinética de adsorção em função do tempo.....	40
4 Resultados e discussões	42
4.1 - Caracterização do adsorvente.....	42
4.1.1 - Termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG).....	42
4.1.1.1 - Termogravimetria (TG) e termogravimetria diferencial (DTG) da vermiculita	42
4.1.1.2 - Termogravimetria (TG) e termogravimetria diferencial (DTG) da quitosana	44
4.1.1.3 - Termogravimetria (TG) e termogravimetria diferencial (DTG) da vermiculita revestida com quitosana.....	47
4.1.2 - Análise de infravermelho	50
4.1.2 1 - Análise do infravermelho da quitosana.....	50
4.1.2 2 - Análise do infravermelho da vermiculita natural.....	51
4.1.2 3 - Análise do infravermelho da vermiculita revestida com quitosana	52

4.1.3 - Análise de fluorescência de raios-X.....	53
4.1.4 - Difração de raios - X (DRX)	54
4.1.4.1 - Análise do DRX da vermiculita natural sem tratamento	55
4.1.4.2 - Análise do DRX da vermiculita natural com tratamento	56
4.1.4.3 - Análise do DRX da vermiculita revestida com quitosana	57
4.1.5 - Análise do MEV	60
4.1.6 - Análise do BET	61
4.1.7 - Análise de umidade	61
4.1.8 - Análise de cinzas	62
4.2 - Planejamento Fatorial 2 ⁴	63
4.2.1 - A resposta	63
4.2.2 - Cálculo dos efeitos	65
4.2.3 - Determinação do erro experimental	67
4.2.4 - Significância estatística dos resultados	70
4.2.4.1 - Gráfico normal dos efeitos e de Pareto	70
4.2.5 - Visão geométrica dos resultados	71
4.3 - Ensaio de adsorção	73
4.3.1 - Efeito da capacidade de remoção de íons de chumbo com a vermiculita revestida com quitosana, vermiculita natural e quitosana em pó.....	73
4.3.2 - Ensaio com variação da concentração	75
4.3.3 - Ensaio de adsorção em função do tempo.....	79
4.3.4 - Modelos cinéticos.....	80
4.3.5 - Ensaio de adsorção em função da temperatura.....	83
5. Conclusões.....	86
Referências bibliográficas	89
ANEXOS	97
Anexo (I) - Concentrações de chumbo (em ppm e %) em amostras de tintas do Brasil	98
Anexo II - Resolução do CONAMA n°397, 3 de abril de 2008.....	100
Anexo III – Análise da quitosana segundo especificação do fabricante	102
Anexo (IV) - Análise das faces cristalinas da vermiculita	103
Anexo (V) – Análise de BET	107

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Adaptada de Chaves (2009). Representação do processo de adsorção. (a) Representação esquemática do processo da adsorção no tempo igual a zero ($t=0$), (b) após o processo de adsorção no tempo tendendo a infinito ($t= \alpha$) onde A representa o adsorvato e B representa o adsorvente.	9
Figura 2.2.-Tipos de isotermas de adsorção.	11
Figura 2.3 - Representação das isotermas sólido-solução.	12
Figura 2.4-Amostra de vermiculita em sua forma expandida.	17
Figura 2.5 - Estrutura cristalina da vermiculita.	20
Figura 2.6 - Quitosana em pó	22
Figura 2.7 - Estruturas da celulose (a), quitina (b) e quitosana (c).....	23
Figura 2.8 - Representação esquemática de um sistema ligando os fatores (variáveis de entrada) às respostas (variáveis de saída)..	26
Figura 3.1 - Fluxograma experimental para obtenção do material híbrido	32
Figura 3.2 - Esquema representativo do sistema	36
Figura 3.3- Equipamento utilizado nos ensaios.....	40
Figura 4.1 - TG da vermiculita natural expandida.....	43
Figura 4.2 - DTG da vermiculita natural expandida.....	44
Figura 4.3 - TG da quitosana	46
Figura 4.4 - DTG da quitosana	47
Figura 4.5 - TG da vermiculita expandida revestida com quitosana	49
Figura 4.7-Espectro da amostra da quitosana.....	50
Figura 4.8 - Espectro da vermiculita natural expandida.....	51
Figura 4.9 - Espectro da vermiculita expandida revestida com quitosana	53
Figura 4.10 (a) - Difratoograma da amostra de vermiculita natural expandida	56
Figura 4.10 (b) – Difratoograma da amostra de vermiculita natural expandida tratada.....	57
Figura 4.10 (c) - Difratoograma da amostra de vermiculita revestida com quitosana Tyler 9...	58
Figura 4.10 (d) - Difratoograma da amostra de vermiculita revestida com quitosana Tyler 16	58
Figura 4.10 (e) - Difratoograma da amostra de vermiculita revestida com quitosana Tyler 28.	59
Figura 4.10 (f) - Difratoograma da amostra de vermiculita revestida com quitosana Tyler 48.	59

Figura 4.11 – Análise do MEV. (a) vermiculita natural 10 μm (b) vermiculita com quitosana 10 μm (c) vermiculita natural 2 μm e (d)vermiculita com quitosana 2 μm	60
Figura 4.12- Gráfico normal dos efeitos em função da vermiculita revestida	70
Figura 4.13 - Gráfico de Pareto para análise do planejamento fatorial 2^4 para vermiculita revestida com quitosana.....	71
Figura 4.14 – visão geométrica dos resultados do planejamento fatorial 2^3 (a) e do fatorial 2^4 (b)	72
Figura 4.15 – Visão geométrica dos resultados obtidos no planejamento 2^4 completo	73
Figura 4.16 - Visão geométrica dos resultados dos ensaios do estudo comparativo com a quitosana, a vermiculita natural e a vermiculita revestida com quitosana	75
Figura 4.17 - Isoterma de adsorção de vermiculita revestida com quitosana.....	76
Figura 4.18- Relação de adsorção em função concentração em equilíbrio	77
Figura 4.19 – Isoterma de Langmuir em função da concentração.....	78
Figura 4.20 – Isoterma de Freundlich em função da concentração	78
Figura 4.21 - Curva cinética de adsorção de chumbo em vermiculita revestida com quitosana	79
Figura 4.22 - Eficiência de adsorção em função do tempo para a vermiculita revestida com quitosana.....	80
Figura 4.23-Modelo cinético pseudo-primeira ordem para os ensaios com a vermiculita revestida com quitosana.....	82
Figura 4.24 - Modelo cinético pseudo-segunda ordem para os ensaios com a vermiculita revestida com quitosana.....	83
Figura 4.25 - Eficiência de adsorção em função da temperatura para a vermiculita revestida com quitosana.....	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1- Principais poluentes presentes nos despejos industriais.....	7
Tabela 2.2- Relação entre o valor de R_L e possibilidade de adsorção.....	14
Tabela 2.3- Propriedades óptico-mineralógicas da vermiculita	19
Tabela 3.1 - Fatores usados na análise com os respectivos valores dos níveis inferiores (-) e superiores (+).....	37
Tabela 3.2 - Matriz de coeficiente de contraste para um planejamento fatorial 2^4 completo...38	
Tabela 3.3- Fatores usados na análise com os respectivos valores dos níveis inferiores (-) e superiores (+) para o estudo comparativo dos materiais	39
4.1.1 - Termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG).....	42
Tabela 4.1 - Valores obtidos da análise termogravimétrica da vermiculita natural	43
Tabela 4.2. – Temperatura de decomposição de compostos e grupos orgânicos	45
Tabela 4.3-Valores obtidos da análise termogravimétrica da quitosana	46
Tabela 4.4 - Valores obtidos da análise termogravimétrica da vermiculita revestida com quitosana.....	48
Tabela 4.5-Composição química da vermiculita natural	54
Tabela 4.6 - Análise da vermiculita expandida natural	55
Tabela 4.9 – Área superficial da vermiculita, com e sem interação com quitosana, obtida através da Análise BET	61
Tabela 4.10 - Resultados obtidos da análise de umidade da vermiculita	62
Tabela 4.12 - Resultados do planejamento completo 2^4 dos ensaios de remoção de chumbo .63	
Tabela 4.13- Matriz de coeficiente de contraste para um planejamento fatorial 2^4	66
Tabela 4.14 - Valores dos efeitos principais e de interação dos 4 fatores realizados dos ensaios de remoção de chumbo	69
Tabela 4.15 - valores obtidos através do planejamento completo 2^3 para ensaios com a quitosana, a vermiculita natural e vermiculita revestida com quitosana.	74
Tabela 4.16 - Dados obtidos nos ensaios em função da concentração	76
Tabela 4.17 - Parâmetros das constantes de Langmuir e Freundlich	77
4.3.3 - Ensaios de adsorção em função do tempo.....	79
Tabela 4.18 - Ensaios de adsorção em função do tempo.....	79

Tabela 4.19 - Dados experimentais dos parâmetros cinéticos para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo- segunda ordem.....	81
Tabela 4.20 - Constantes cinéticas e coeficientes de correlação dos modelos pseudo-primeira e segunda ordem.....	82
Tabela 4.21 - Ensaios de adsorção em função da temperatura.....	83

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Å- Angstrom

AAS- Espectrofotometria de absorção atômica

APROMAC- Associação de proteção ao meio ambiente de Cianorte

BET- Brunauer, Emmett e Teller

C- Concentração da espécie adsorvente

°C- Grau Celsius

C_e - Concentração do soluto na solução em equilíbrio

CETEM- Centro de Tecnologia Mineral

CONAMA- Comissão de Normas de Meio Ambiente

C_0 - Concentração do soluto na solução inicial

C_t - Constante relacionada com o tamanho do poro

DNPM- Departamento Nacional de Produção Mineral

DRX- Difração de raios X

DTA- Análise termodiferencial

FRX- Fluorescência de raios-X

$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ - Grama por mol

IV- Infravermelho

K_L - Constante de equilíbrio

K- α - Linha de emissão

L- Litro

M_i = peso da amostra inicial

MEV- Microscopia de varredura eletrônica

meq- Milequivalente

mg/g- Miligrama por grama

mg/L- Miligramas por litro

mL- Mililitro

mL/min- Mililitro por minuto

mm- Milímetro

m/v- massa/volume

P_{co} -peso do cadinho sem amostra

P_{C1} -peso do cadinho + amostra após o aquecimento

P_{Cinzas} - peso do cadinho + cinzas

P_0 -Pressão saturada do gás

pH- Potencial hidrogênio iônico

ppm - parte por milhão

Q- Capacidade de adsorção

Q_e - Quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio

Q_m - Capacidade máxima de adsorção

RPM- Rotação por minuto

SiO_4 - Silicato

TGA- Análise termogravimétrica

V- Volume da solução

V_a - Quantidade de gás adsorvido

V_m - Capacidade de adsorção na monocamada

W- Massa do adsorvente

ΔG° - Energia livre de Gibbs

ΔH° - Variação de entalpia

ΔS - Variação de entropia

% ADS- Porcentagem de metal adsorvido

%- Porcentagem

Capítulo 1

Introdução

1 Introdução

Ao longo dos anos, o aumento da produção industrial está gerando problemas em nosso ambiente, devido ao descarte de efluentes em águas superficiais e nos solos, tais como produtos químicos e resíduos industriais que expõem o ser humano a problemas de saúde através da inalação, ingestão ou absorção pela pele. Indústrias de galvanoplastia, pilhas, baterias, mineração, elétrica e tintas são alguns exemplos das indústrias que lançam estes poluentes que podem conter uma considerável quantidade de resíduos tóxicos e poluentes, tais como, íons metálicos (Voleski, 2001). Alguns metais pesados são necessários à vida de organismos em determinadas quantidades, no entanto, acima de certas concentrações tornam-se tóxicos ao ser humano (Veli & Alyuz, 2007). A presença desses íons nos efluentes representa formas de contaminação de recursos hídricos, cuja qualidade das águas torna-se cada vez comprometida, uma vez que estes podem ser disseminados via cadeia alimentar. (Aguilar & Novaes, 2002).

Atualmente, um dos resíduos de maior preocupação é o gerado pelo manuseio do chumbo, que possui alto grau toxicológico em, praticamente, todas as suas composições químicas. Os resíduos industriais contendo chumbo são classificados, segundo a norma brasileira ABNT NBR 10004 -2004, como perigosos. O uso principal do chumbo é na construção de baterias ácidas automotivas e industriais, que consomem em torno de 90% em todo mundo (Kreusch, 2005).

O consumo mundial de chumbo cresceu 18,53 % no período de 2004 a 2008, partindo de 7297 mil toneladas em 2004 para 8649 mil toneladas em 2008 (ILZSG, 2009). O Brasil consumiu, em 2000, 156,4 mil toneladas do chumbo metálico, e em 2008, 182,2 mil toneladas, o que representa um crescimento de 16,51% na demanda de chumbo para o período, a uma taxa média de 1,93% ao ano. No Brasil, o parque produtivo do chumbo secundário, devido à recuperação do metal de sucatas, se concentra em metalúrgicas distribuídas nas três regiões do país: região nordeste (Pernambuco); região sudeste (São Paulo, Rio de Janeiro e Minas Gerais) e Sul (Paraná e Rio Grande do Sul). Estas metalúrgicas são ligadas em geral às empresas produtoras de baterias e possuem uma capacidade total do refino de 160 mil toneladas por ano (Silva & Teixeira, 2009a).

Diversos métodos de tratamento de efluentes industriais têm sido estudados visando atender às exigências ambientais existentes, tais como, precipitação por via química, osmose reversa, troca iônica. No entanto estes métodos acarretam um alto custo, que inviabiliza o tratamento de efluentes gerados pelas indústrias (Halim *et al.*, 2003).

O processo de adsorção é uma tecnologia alternativa eficaz, economicamente viável e potencialmente importante para a redução da disponibilidade dos metais, por representar um processo essencialmente irreversível, em que a presença de uma fonte adsorvente pode acarretar reduções na disponibilidade dos mesmos em solos ou nas águas (Dermirbas, 2008).

Atualmente, devido ao aumento considerável dos descartes de efluentes industriais contaminados com metais pesados, aliados às leis ambientais cada vez mais rigorosas, faz-se necessária, sempre mais, a busca de novas tecnologias visando à obtenção de novos materiais alternativos que combinem baixo custo de produção, fácil regeneração e maior seletividade com íons de metais pesados para gerar alternativas racionais para minimizar os problemas ambientais gerados ao meio (Brald, 2004; Arias *et al.*, 2006).

Dentre os materiais alternativos, o argilomineral vermiculita vêm sendo utilizado como material adsorvente, devido apresentar boas características para remoção de metais pesados. Sua alta porosidade e baixa densidade lhe confere uma capacidade de troca iônica elevada, podendo ser utilizado como peneira molecular, agente condicionante de solos ácidos e argilosos. Outro material que vem despertando o interesse dos pesquisadores é a quitosana, poliaminossacarídeo obtido pelo processo de desacetilação da quitina, onde sua capacidade adsortiva advém da grande quantidade de grupamentos funcionais amino e hidroxila presente em sua estrutura. Estes materiais, a vermiculita e a quitosana, podem ser considerados como materiais de baixo custo por apresentar as seguintes características:

- I. Material de origem natural;
- II. Abundante na natureza e também subproduto de indústrias;
- III. Os materiais e reagentes utilizados no processo são baratos.

Nessa direção, o propósito do presente trabalho de pesquisa é investigar a funcionalidade do material híbrido obtido através a vermiculita expandida e a quitosana com o intuito da remoção de íons de chumbo através de ensaios de adsorção para aplicação em águas e efluentes gerados pelas indústrias.

1.1 Objetivos

1.1.1 - Geral

Combinar propriedades da vermiculita tais como baixo custo, grande área superficial específica e troca iônica com a capacidade de complexação de metais apresentada pela quitosana a fim de obter um material híbrido com potencial para purificação de efluentes contaminados com íons chumbo.

1.1.2 - Específicos

- Caracterizar a vermiculita expandida proveniente da indústria Eucatex Agro, a quitosana e o material híbrido por técnicas como termogravimetria (TG), análise BET, espectrofotometria de absorção na região do infravermelho (IV), microscopia de varredura eletrônica (MEV) e fluorescência de raios-X.
- Preparar o material híbrido de vermiculita e quitosana.
- Avaliar a capacidade de remoção de chumbo (Pb^{2+}) pelo material híbrido através de um planejamento fatorial 2^4 .
- Obter isotermas de adsorção através de ensaios em reatores envolvendo a vermiculita revestida e os íons metálicos de chumbo
- Correlacionar às isotermas obtidas experimentalmente aos modelos de Langmuir e Freundlich.

Capítulo2
Revisão bibliográfica

2. Revisão bibliográfica

Neste capítulo serão demonstrados os aspectos teóricos da vermiculita, da quitosana, a adsorção e os modelos cinéticos de adsorção, objeto desta proposta de dissertação. Também será abordada a técnica do planejamento experimental, utilizada durante o trabalho.

2.1 Metais pesados

Os metais pesados podem ser considerados elementos de elevadas massas atômicas, sendo algumas substâncias altamente tóxicas para os seres vivos, provocando um conjunto específico de sintomas. Os dois principais mecanismos de ação dos metais pesados, no ser vivo, é a formação de complexos com os grupos funcionais das enzimas, que prejudica o perfeito funcionamento do organismo e a combinação com as membranas celulares, que perturba ou, em alguns casos, impede completamente o transporte de substâncias essenciais, tais como os íons Na^+ e K^+ , e de substâncias orgânicas. Os sintomas da intoxicação metálica dependem de cada metal em particular, mas de um modo geral afetam os rins, o trato gastrointestinal e o cérebro (Oga, 2003; Pimentel, 2005).

O aumento das atividades industriais tem intensificado o acúmulo destes poluentes perigosos, através de despejos de resíduos industriais, quando depositados no solo ou em corpos d'água, ou em processos de incineração de lixo urbano e industrial, provocando a volatilização e formando cinzas ricas em metais.

Os metais, para os organismos, podem ser classificados em:

- Elementos essenciais: sódio, potássio, cálcio, ferro, zinco, cobre, níquel e magnésio. Estes metais são importantes para o crescimento de organismos, como exemplo, o ferro é constituinte da hemoglobina.
- Micro-contaminantes: arsênio, chumbo, cádmio, mercúrio, alumínio, titânio, estanho e tungstênio. Estes elementos não desempenham funções nutricionais ou bioquímicas em microorganismos, plantas ou animais.

- Elementos essenciais e simultaneamente micro-contaminantes: cromo, zinco, ferro, cobalto, manganês e níquel.

Os processos de remoção dos metais pesados visam à adequação das descargas líquidas aos padrões de qualidade ambiental exigidos pela legislação (Barros, A. *et al.*, 2006). A Tabela 2.1 apresenta as principais indústrias responsáveis pelo aumento da contaminação desses metais no meio ambiente.

Tabela 2.1- Principais poluentes presentes nos despejos industriais

Indústria	Metal
Mineração	Cu, Zn, Pb, Mn, U, Cr, As, Se, V
Eletrodeposição	Cr, Ni, Cd, Zn
Processamento do metal	Cu, Zn, Mn
Geração de energia	Cu, Cd, Mn, Zn
Operações especiais	Hg, Au e outros

Fonte: Volesky, 2001.

Estes metais, quando encontrados nos efluentes industriais, devem ser removidos antes do tratamento biológico, evitando a inibição dos microrganismos responsáveis pela oxidação da matéria orgânica, ou antes, do lançamento em corpos d'água. Alguns destes metais precipitam-se sob a forma de hidróxidos (insolúveis) ou carbonatos, sendo removidos juntamente com o lodo em decantadores. Geralmente existe um tratamento específico para cada substância e na maioria são tratamentos químicos, físicos e físico-químicos (Nunes, 2001).

2.1.1 Características e efeitos tóxicos do Chumbo (Pb)

O chumbo é relativamente abundante na crosta terrestre, tendo um peso molecular igual a $207,9 \text{ g.mol}^{-1}$. As maiores fontes naturais de chumbo são emissões vulcânicas, intemperismo geoquímico, tendo como principais fontes geológicas de chumbo as rochas ígneas e metamórficas. A galena ou sulfeto de chumbo (PbS) é a mais importante fonte primária e comercial do mesmo (Paoniello & Chasin, 2001). Ele pode ser utilizado na forma de metal, puro ou ligado com outros metais tais como antimônio, arsênio, estanho e bismuto, como compostos químicos na forma de óxidos, devido as suas propriedades de alta maleabilidade, baixo ponto de fusão ($327, 502 \text{ }^\circ\text{C}$), alta resistência à corrosão, alta densidade e estabilidade química no ar, solo e água. Caracteristicamente, o chumbo inorgânico se apresenta nos estados de oxidação bivalente (Pb^{2+}) e tetravalente (Pb^{4+}). O chumbo é bastante utilizado na fabricação de baterias, secantes para tintas, indústria petrolífera, óleos lubrificantes entre outros (DNPM, 2009).

Segundo a APROMAC- Associação de Proteção ao Meio ambiente de Cianorte-várias tintas brasileiras contêm chumbo acima de 600 partes por milhão (ppm), conforme relatório demonstrado no anexo (I). A preocupação em relação ao chumbo reside ao fato a sua contaminação pode causar problemas de saúde ocupacional nas fábricas de tintas e também quando esses produtos são aplicados nas superfícies, expondo os usuários à inalação do metal. Essa substância pode ser liberada para o meio ambiente quando a tinta da parede é lixada ou descasca pelo desgaste normal da pintura. Nesses casos forma-se uma fina poeira de partículas do chumbo que se aloja no organismo humano ou de animais pela inalação ou se deposita no solo ou na água.

No Brasil, um caso recente de contaminação por chumbo ocorreu em 1997, nas indústrias do grupo Moura, onde cerca de 63% dos trabalhadores examinados apresentavam níveis de contaminação com chumbo acima de 60 microgramas de chumbo para cada 100 mililitros de sangue, ou seja, mais da metade apresentou índice de contaminação acima do máximo permitido por lei, que equivale a 60 microgramas. Análises de solo e de água nas vizinhanças da indústria, encomendadas pela Associação Pernambucana de Defesa da Natureza, Aspan, revelaram que o índice de contaminação por chumbo e outros resíduos químicos foi dez vezes superior à quantidade tolerada pelos padrões internacionais. Em 1993,

a Moura ganhou da Aspan o título de empresa mais poluidora do Estado (Traumann, 1997). Para população, em geral, a exposição ao chumbo ocorre principalmente por via oral, com alguma contribuição da via respiratória, podendo causar efeitos nos sistemas cardiovasculares, gastrointestinais, hematológicos, renais e neurológicos (Paoniello & Chasin, 2001). O sistema nervoso, a medula óssea e os rins são considerados órgãos críticos para o chumbo (Oga, 2003).

A resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), número 397, de 3 de abril de 2008, segundo o artigo 34 estabelece que a concentração máxima permitida para descarte de chumbo seja 0,5 mg/L conforme mostrado no anexo (II).

2.2 Adsorção

A adsorção é o processo de transferência de um ou mais constituintes em uma fase fluida para a superfície de uma fase sólida, em que a substância dissolvida ou acumulada é chamada de adsorbato. A interface entre a fase fluida e o sólido denomina-se como adsortivo e o sólido, no qual a adsorção ocorre é o adsorvente, conforme pode-se verificar na Figura 3.7 (Pereira, 2008).

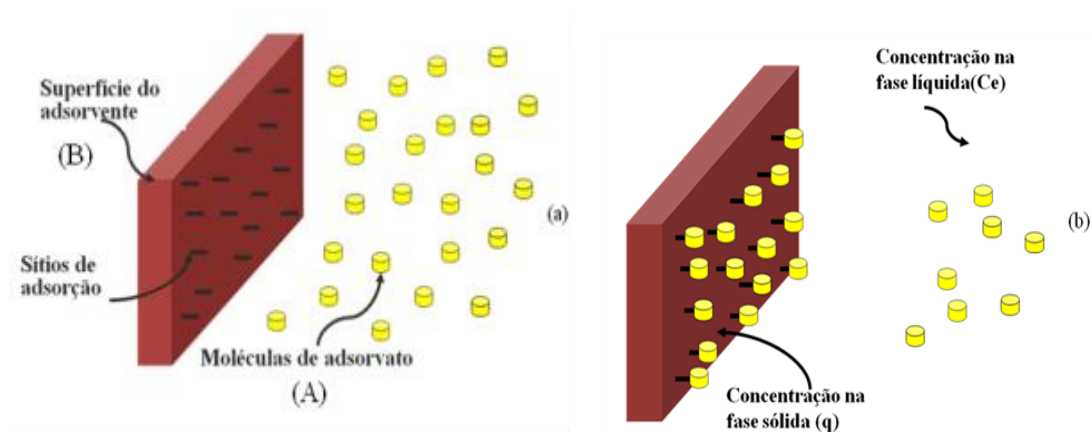


Figura 2.1 - Adaptada de Chaves (2009). Representação do processo de adsorção. (a) Representação esquemática do processo da adsorção no tempo igual a zero ($t=0$), (b) após o processo de adsorção no tempo tendendo a infinito ($t \rightarrow \infty$) onde A representa o adsorbato e B representa o adsorvente.

A Equação (1) representa a reação química de adsorção de material adsorvente. Onde A é o adsorbato, B é o adsorvente e A.B é o adsorbato adsorvido no adsorvente .



Existem dois principais tipos de adsorção que são:

- **Adsorção física**

É aquela que ocorre quando as forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. As forças envolvidas na adsorção física incluem as forças de van der Waals (repulsão e dispersão) e interações eletrostáticas (Pereira, 2008).

- **Adsorção química**

A adsorção química (quimissorção) envolve a interação química entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente, conduzindo a formação de um composto químico de superfície ou complexo de adsorção (Pereira, 2008).

Os materiais adsorventes são materiais encontrados na natureza ou sintéticos, que possuem superfície porosa interna acessível para combinação seletiva com solutos em fase gasosa ou líquida. É de fundamental importância que estes apresentem boa capacidade de adsorção, seletividade quanto à capacidade de adsorverem solutos específicos e de baixo custo (Pimentel, 2005). A quantidade de adsorbato que o adsorvente pode acumular na sua superfície é uma das mais importantes características do processo de adsorção. Alguns fatores podem influenciar no grau de adsorção de um composto sobre uma superfície porosa, tais como, temperatura, natureza do adsorvente, pH da solução, área superficial, tamanho do poro, densidade e grupos funcionais presentes na superfície (Curbelo, 2002).

A capacidade de um adsorvente interagir com um determinado soluto é controlada pelo equilíbrio de fase. Podemos dizer que o processo de adsorção está em equilíbrio quando, por maior que seja o tempo de contato entre o material adsorvente e a espécie a ser adsorvida, não é mais observada variação na concentração das espécies presentes na solução (Curbelo, 2002).

A eficiência de adsorção de um determinado material em adsorver determinada quantidade de metal do soluto é calculada através de um balanço de massa do sistema de sorção no qual a quantidade de soluto adsorvida no sólido deve ser igual à quantidade de soluto removida da solução, conforme Equação (2):

$$Q = \frac{V(C_0 - C_e)}{W} \quad (2)$$

Onde: Q é a capacidade de adsorção (mg/g), C_0 e C_e são as concentrações (mg/L) do soluto na solução inicial e em equilíbrio, V é o volume da solução (L) e W a massa do adsorvente (g).

2.2.1 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são apresentadas através de gráficos (Figura 4.9), relacionando a concentração de equilíbrio em solução (C_e em mg/L) e a quantidade de material adsorvido (W em mg/g). Estas isotermas podem fornecer informações importantes sobre o mecanismo de adsorção, demonstrando a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura (Pino, 2005).

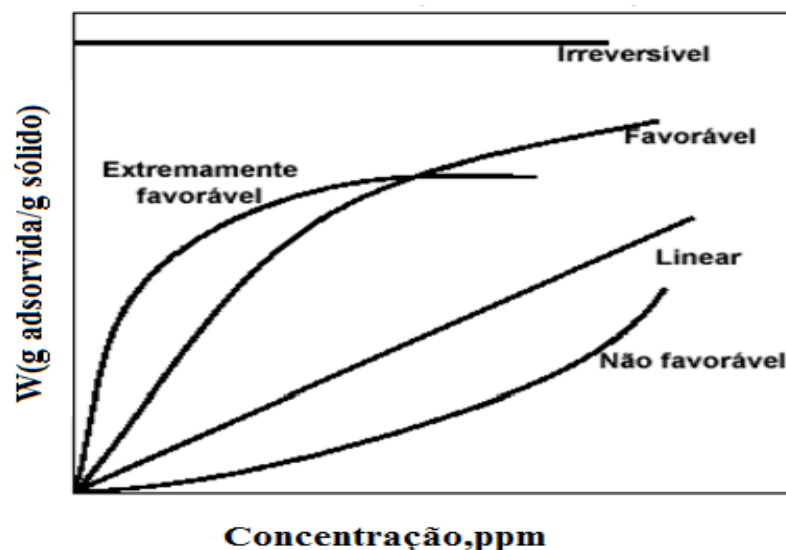


Figura 2.2.-Tipos de isotermas de adsorção (Pino, 2005).

As isothermas de adsorção sólido- solução podem ser representadas através do modelo desenvolvido por Gilles, onde são classificadas como do tipo S (sigmoidal), L (Langmuir), H (alta afinidade) e C (Constante), que são representadas por subgrupos dependendo do comportamento em concentração mais alta (Porpino, 2009), conforme está demonstrado na Figura 3.9. Em função da classificação das isothermas pode-se dizer que:

- As isothermas do tipo S apresentam uma curvatura inicial voltada para cima, devido as interações adsorvente - adsorbato são mais fracas que as interações adsorbato - adsorbato e solvente - adsorvente.
- As isothermas do tipo L possuem curvatura inicial voltada para baixo que está associado à diminuição da disponibilidade dos sítios ativos.
- As isothermas do tipo H aparecem quando o adsorbato tem grande afinidade pelo adsorvente. A quantidade adsorvida inicial é alta e logo após o equilíbrio é alcançado.
- As isothermas do tipo C apresentam inicialmente um comportamento linear indicando que o número de sítios ativos é constante.

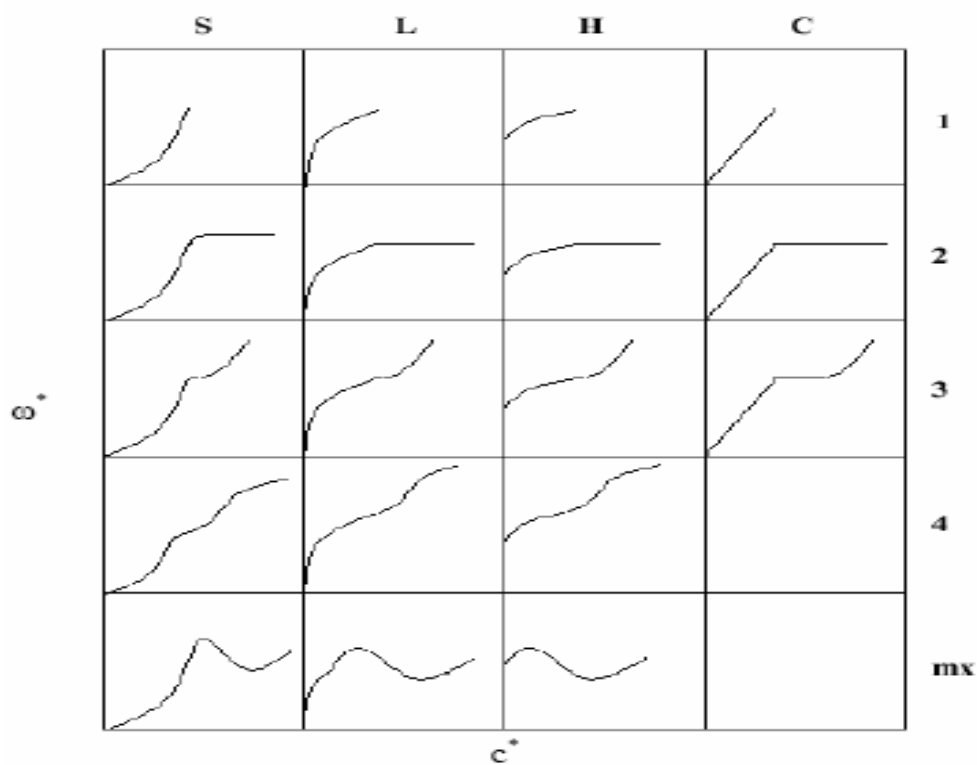


Figura 2.3 - Representação das isothermas sólido-solução. Fonte: Porpino (2009)

2.2.2 Modelos cinéticos de adsorção

Existem vários modelos que descrevem as isotermas de adsorção no sentido de desenvolver expressões matemáticas que representem a relação da capacidade de adsorção e a concentração do adsorbato na solução. Essas isotermas são desenvolvidas a partir de mecanismos propostos de adsorção e dentre estes modelos os mais conhecidos são o modelo de Langmuir e de Freundlich.

2.2.2.1 Modelo de Langmuir

Em 1916, Langmuir descreveu uma teoria para explicar a adsorção sobre uma superfície uniforme, simples, infinita e não porosa. A isoterma de Langmuir foi desenvolvida para descrever a dependência do recobrimento da superfície por um gás adsorvido na pressão do gás acima da superfície a uma dada temperatura (Sousa, 2007).

O modelo baseia-se nas seguintes hipóteses:

- O sistema é ideal;
- As moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados, com adsorção em monocamada em superfície homogênea;
- Cada sítio pode acomodar uma, e somente uma molécula adsorvida;
- A energia da espécie adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou ausência de outras entidades adsorvidas nos sítios vizinhos, ou seja, apresenta interação desprezível entre as moléculas adsorvidas.

A teoria de Langmuir baseia-se em um conceito de equilíbrio dinâmico entre as velocidades de adsorção e dessorção.

A Equação geral que representa a isoterma de Langmuir está descrita na Equação (3):

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + Q_m C_e} \quad (3)$$

Onde, Q_e é quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g); Q_m é capacidade máxima de adsorção (mg/g); C_e concentração, no equilíbrio (mg/L) e K_L constante de equilíbrio (L/mg).

Para analisar os parâmetros de adsorção deste modelo, lineariza-se a Equação (3), que resulta na Equação (4):

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{1}{K_L} C_e \quad (4)$$

A representação gráfica de C_e/Q_e em função de C_e é uma reta de interseção $1/Q_m K_L$ e inclinação $1/K_L$.

Pode-se prever o comportamento da isoterma em função do processo de adsorção estudado através de um parâmetro de equilíbrio R_L , que este indica se a adsorção é favorável ou desfavorável e pode ser calculado através da Equação (5):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L Q_m} \quad (5)$$

A possibilidade de adsorção pode ser determinada pela relação com o valor de R_L , como está demonstrado na Tabela 3.5:

Tabela 2.2- Relação entre o valor de R_L e possibilidade de adsorção

<i>Fator de separação (R_L)</i>	<i>Tipo de isoterma</i>
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Fonte: Porpino, 2009.

2.2.2.2 Modelo de Freundlich

Em 1907, o modelo de adsorção proposto por Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução que corresponde a uma distribuição exponencial de calores de adsorção. Este modelo empírico pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e sorção em multicamada (Sousa, 2007).

A expressão matemática da isoterma de Freundlich que denota a capacidade de adsorção Q_e é dada pela Equação (6):

$$Q_e = K_F * C_e^{1/n} \quad (6)$$

Onde: Q_e é quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g); C_e é a concentração no equilíbrio (mg/L); n e K_F são as constantes de Freundlich que serão determinadas empiricamente.

Na forma linearizada a Equação (6) torna-se a Equação (7):

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (7)$$

Em geral, em sistemas que seguem a isoterma de Freundlich apresentam adsorção que ocorre com a formação de multicamadas. Os valores de $1/n$ e K_F estão relacionados com a capacidade do adsorvente em reter o soluto. O coeficiente K_F pode ser entendido como uma medida da distribuição de equilíbrio entre as fases sólida e líquida no material. Assim sendo, quanto maior a capacidade adsortiva, maior será o K_F (Fungaro & Silva, 2002).

2.2.2.3 Modelos cinéticos

Os modelos cinéticos demonstram a velocidade de remoção do soluto em função das características físicas e químicas do adsorvente, do adsorbato e do sistema experimental. O conhecimento da cinética da reação permite observar o mecanismo da reação que controla a adsorção, tais como transferência de massa ou reação química. O estudo dos modelos cinéticos é realizado através da aplicação dos modelos de pseudo primeira-ordem e o de pseudo segunda-ordem (Alves, 2009).

O modelo pseudo- primeira ordem ou de Lagergren pode ser representado através da Equação (8):

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1(Q_e - Q_t) \quad (8)$$

Onde: Q_e é a quantidade do metal adsorvido no equilíbrio (mg/g) no modelo de primeira ordem, k_1 é a constante de velocidade de pseudo primeira-ordem (min^{-1}) e Q_t é o valor de Q_e no tempo t ;

A Equação (8) pode ser apresentada na forma linearizada como:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (9)$$

O modelo cinético de pseudo segunda-ordem é expressa pela Equação (10):

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (10)$$

Integrando a Equação (10) nos limites de $t = 0$ até $t = t$ e de $Q_t = 0$ até $Q_t = Q_t$, é obtida em sua forma linear a Equação (11):

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (11)$$

Onde:

k_2 é a constante de velocidade de pseudo segunda-ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$). O gráfico de t/Q_t em função de t é uma reta com inclinação $1/Q_e$ e interseção $1/(k_2 Q_e^2)$. Os modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem ou pseudo segunda ordem serão aplicáveis, quando o coeficiente de correlação apresentar um valor próximo a 1, como também o valor de Q_e calculado seja próximo ao Q_e experimental (Porpino, 2009).

2.3 Materiais adsorventes

2.3.1 Vermiculita

A vermiculita (Figura 2.4) é um aluminossilicato básico hidratado de magnésio, ferro e alumínio com estrutura lamelar e com diferentes composições químicas e propriedades físicas pertencente ao grupo das micas. O nome deriva do latim *vermicularis* que significa vermes e refere-se ao fenômeno peculiar da exfoliação manifestada pela amostra quando rapidamente aquecida. Esta pode ser obtida pela alteração da biotita por ação hidrotermal, onde formam cristais planos hexagonais, com clivagem bem marcada, paralela à direção das superfícies planas, o que lhes confere a propriedade de delaminação, ou seja, de se dividir em lâminas (Luz & Lins, 2005).



Figura 2.4-Amostra de vermiculita em sua forma expandida.

A estrutura da vermiculita consiste de camadas estruturais típicas das micas trioctaédricas, sendo esta semelhante à da flogopita, uma vez que possui uma camada central de íons (Mg^{2+} , Fe^{3+}) coordenados octaedricamente e que situam entre duas camadas de tetraedros, $(Si,Al)O_4$, cujos vértices apontam para o interior da estrutura. A substituição de Si por Al origina uma carga negativa, que só é parcialmente compensada pela substituição, na camada central, de Mg por $(Al^{3+}$, $Fe^{3+})$, sendo o conjunto de cargas negativas equilibrado pelos cátions intercalados que na vermiculita são principalmente de magnésio em vez do potássio (Deer *et al.*, 1996).

Uma diferença acentuada em relação à flogopita é a ocorrência de moléculas de água entre as camadas estruturais. As moléculas de água e os cátions intercalados ocupam posições definidas relativamente aos oxigênios das camadas tetraédricas vizinhas. As posições das moléculas de água formam um arranjo hexagonal distorcido de tal modo que cada molécula está unida por ligação de hidrogênio a um oxigênio na superfície da camada do silicato. As moléculas de água no mesmo plano estão unidas entre si por ligações de hidrogênio fracas e os pares de planos de moléculas de água estão ligados uns aos outros pelos cátions permutáveis que ficam a meia distância entre eles; os cátions tem à sua volta uma camada de moléculas de água de hidratação (Deer *et al.*, 1996).

O espaçamento entre as camadas estruturais sucessivas pode variar entre 10 e 15 Å, apresentando alta porosidade e baixa densidade, potencializando certas propriedades características das argilas, dentre as quais a capacidade de troca iônica e a facilidade de formar complexos com substâncias orgânicas (Santos, 1989). As propriedades características da vermiculita são devido a sua estrutura lamelar que confere ao mineral elevada microporosidade interna e resistente a altas temperaturas. As vermiculitas expandidas fornecem um material de baixa densidade com excelentes propriedades de isolamento térmico e acústico. A vermiculita expandida também possui algumas aplicações, tais como, elemento filtrante, peneira molecular, agente condicionante de solos ácidos e argilosos, absorvente de umidade e contaminações fluidas (Luz & Lins, 2005).

Este argilomineral possui as seguintes propriedades óptico-mineralógicas, conforme apresentada na Tabela 2.3:

Tabela 2.3- Propriedades óptico-mineralógicas da vermiculita

<i>Propriedades óptico-mineralógicas</i>	<i>Característica</i>
Fórmula química	$(\text{Mg,Ca})_{0,7}(\text{Mg,Fe}^{3+},\text{Al})_{6,0}[(\text{Al,Si})_8\text{O}_{20}](\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Cor	Amarelo, verde ou marrom.
Sinal de alongação	Negativo nas seções longitudinais.
Birrefrência	Moderada alta, variando de 0,02 a 0,03 .
Sistema cristalográfico	Monoclínico
Caráter e sinal óptico	Biaxial negativo
Índice de refração	$n_a=1,525$ a $1,564$; $n_b=1,545$ a $1,583$; $n_g =1,545$ a $1,583$, ângulo $2V=0^\circ$ a 8° .
Relevo	Baixo sinal positivo ou negativo
Extinção	Reta nas seções longitudinais
Hábito	Lamelar
Clivagem	Perfeita na seção {001}

Fonte: Machado, 2010.

As principais reservas de vermiculita no Brasil localizam-se nos Estados de Goiás, Paraíba, Bahia, Piauí e São Paulo. O estado de Goiás é atualmente o maior produtor de minério beneficiado seguido pelo estado do Piauí (Silva & Teixeira, 2009b). A vermiculita expandida apresenta-se como um material de baixa densidade com excelentes propriedades de isolamento térmico e acústico, sendo também utilizada como elemento filtrante, peneira molecular, agente condicionante de solos ácidos e argilosos, absorvente de umidade (Luz & Lins, 2005).

A vermiculita apresenta estrutura constituída por finas folhas de cristais, normalmente unidos face a face, originando uma célula unitária. O empilhamento, face a face, dessas folhas

forma o retículo cristalino. A célula unitária da vermiculita é constituída por duas folhas tetraédricas e uma octaédrica, unidas entre si por átomos de oxigênio, onde estas folhas são unidas por ligações covalentes, tornando-a estável. Por outro lado, no reticulado são mantidas juntas através de forças de Van der Waals e valências secundárias entre os átomos justapostos. Por este motivo, a clivagem da rede ocorre justamente ao longo da superfície basal (Silva Júnior, 2002). A Figura 2.5 representa um cristal de vermiculita.

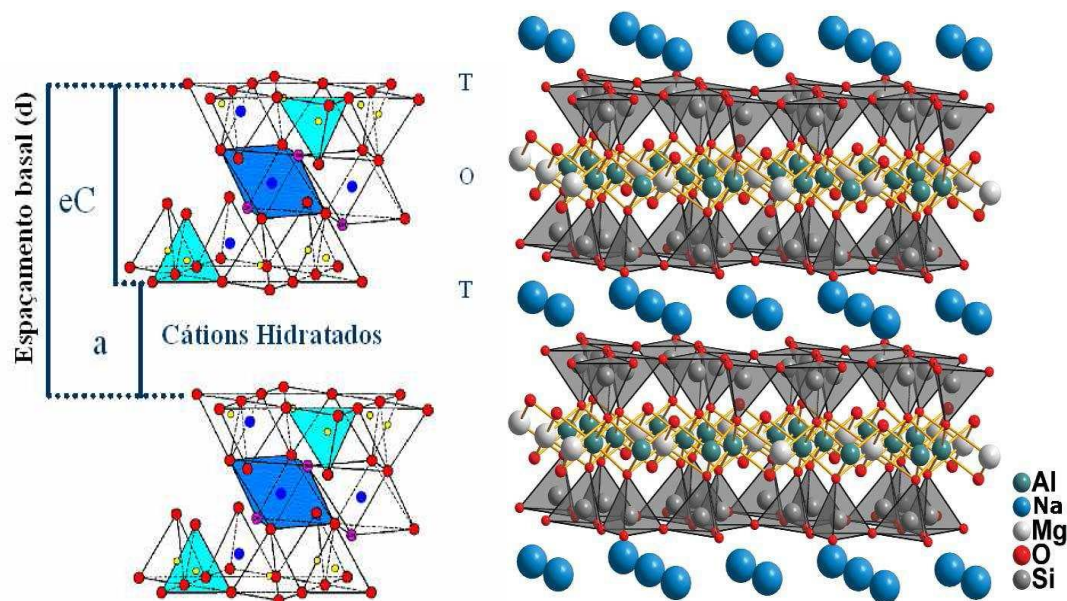


Figura 2.5 - Estrutura cristalina da vermiculita. Fonte: Alves (2009)

2.3.1.1 Estudos recentes da vermiculita

Estudos recentes comprovam a eficiência no processo de adsorção através da vermiculita (Abollino *et al.*, 2007). Segundo Oliveira (2008), a vermiculita é o argilomineral que apresenta maior capacidade de troca de cátions dentre os minerais.

Silva Jr. *et al.* (2003), estudaram a adsorção de óleo bruto em amostras de vermiculita expandida e hidrofobizada com cera de carnaúba através do método em coluna. O material foi caracterizado por análises térmicas e BET. Os resultados demonstraram que a matriz hidrofobizada apresentou um aumento de 50% na capacidade de adsorção em relação à vermiculita expandida.

Fonseca *et al.* (2005), em um estudo da adsorção dos íons metálicos de chumbo, níquel, cobre e cobalto, em vermiculita natural, através de isotermas de troca iônica pelo método em batelada, observaram que este estudo foi dependente do tempo de reação, da

concentração do cátion e influência do pH. Os resultados obtidos através do modelo de Langmuir mostraram que para o parâmetro relacionado à constante de equilíbrio foi $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$.

Mysore *et al* (2005), investigaram através da emulsão óleo-água a eficiência da adsorção através da vermiculita expandida e hidrofobizada para a remoção de óleo em águas residuárias, onde foram analisados diversos óleos, tais como, óleo mineral padrão (SMO), óleo canola (CO), óleo Kutwell (KUT45) e efluente de refino (RE). A vermiculita hidrofobizada foi obtida através da mistura com a cera da carnaúba a 200 °C. Os resultados demonstraram que a vermiculita expandida denotou melhor capacidade adsorptiva, onde foi observado neste estudo a pH igual 9 uma eficiência de remoção de 79%, 93%, 90 e 57% para óleo mineral padrão (SMO), óleo canola (CO), óleo Kutwell (KUT45) e efluente de refino (RE) respectivamente para a vermiculita expandida e 56%, 58%, 47% e 43% para os respectivos óleos para a vermiculita hidrofobizada.

Fonseca *et al*. (2006), realizaram um estudo de síntese e caracterização de derivados híbridos resultantes da reação da vermiculita com diaminas alifáticas (etil-, propil-, butil- e hexildiamina). Os resultados demonstram que a capacidade adsorptiva da vermiculita diminui com o aumento da estrutura das diaminas.

Malandrino *et al*. (2006), estudaram o comportamento de adsorção da vermiculita com relação aos diferentes metais pesados em função do pH e na presença de diferentes ligantes. Eles demonstraram que a adsorção dos íons metálicos em vermiculita reduziu com a diminuição do pH e aumento da força iônica.

Stylianou *et al*. (2007), estudaram a habilidade da zeolita natural (clinoptilotita) e da vermiculita para a remoção de íons metálicos de cobre em soluções aquosas através de colunas de leito fixo e reatores em batelada. O efeito da velocidade de agitação (100, 200, 400 rpm), temperatura (25, 45, 60 °C) e tamanho de partícula foram estudados. O pH variou entre a faixa de 1 a 4, em função da remoção de cobre através da variação de tempo entre 1 a 120 minutos a uma temperatura de 25°C. Os autores observaram que a eficiência de remoção de cobre em ambos os métodos que a vermiculita apresentou uma alta remoção de cobre, onde a ordem de capacidade de remoção foi vermiculita > pó de clinoptilotita > clinoptilotita 2.2-5.0mm.

Santos & Masini (2007) estudaram a remoção de cádmio (Cd^{2+}), chumbo (Pb^{2+}) e cobre (Cu^{2+}) em águas residuárias de uma indústria de revestimentos com a adsorção na vermiculita. Foi realizado um estudo comparativo entre a vermiculita expandida e não expandida, em função do pH e do tempo de contato. Neste estudo foi utilizada uma concentração de vermiculita não expandida de 10 g/L para as condições de pH = 4 e 5 g/L para experimentos com pH = 5 e 6, utilizando uma concentração igual a 3 $\mu\text{mol/L}$ para todos os íons. O tempo de interação do sistema foi entre 10 a 360 minutos. Os resultados demonstram que a vermiculita pode ser utilizada como um adsorvente eficiente (76%) e de baixo custo para esses íons.

2.3.2 Quitosana

A quitosana (Figura 2.6) é um poliaminossacarídeo constituído por unidades de poli(1 \rightarrow 4) 2-amino-2-deoxi- β -D-glucopiranosose (principalmente) e poli(1 \rightarrow 4) 2-acetamida-2-deoxi- β -D-glucopiranosose, obtido pelo processo de desacetilação da quitina, oriunda das cascas de caranguejo, camarão, escorpiões, aranhas e na parede celular de algas verdes, alguns fungos e leveduras (Janegitz *et al.*, 2007; Dragan *et al.*, 2010). Este processo de desacetilação é realizado em diferentes combinações de temperatura (80-140 °C), acima de 10 h, utilizando soluções em concentrações (30-60 % massa/volume) de hidróxido de sódio ou potássio.



Figura 2.6 - Quitosana em pó

A temperatura, a concentração alcalina e o tempo do processo devem ser controlados, já que estes fatores influenciam no grau de desacetilação, massa molecular e distribuição da massa molecular, assim como, na distribuição das unidades desacetiladas ao longo da cadeia do polissacarídeo (Barros, F. et al., 2006). Um método alternativo de produção da quitosana, que garante a quase completa desacetilação, consiste da incubação prévia da quitina a 4 °C em 50 % de NaOH por 24 horas, seguida por sua separação, misturando com NaOH a 10% aquecendo-a acima de 230°C, com súbita descompressão da mistura do polissacarídeo e da solução básica (Oliveira, 2004).

A quitosana possui uma estrutura molecular quimicamente similar à fibra vegetal chamada celulose, diferenciando-se somente nos grupos funcionais (Figura 2.7). Apresenta maior versatilidade química, devido à presença de grupos amino livres. É um excelente adsorvente de metais pesados, já que possui a capacidade de formar complexos com íons de metais de transição. A capacidade de adsorção da quitosana varia de acordo com a cristalinidade, afinidade por água, porcentagem de desacetilação e quantidade de grupos amino (Chen *et al.*, 2008). Sua capacidade adsorptiva advém da grande quantidade de grupamentos funcionais amino e hidroxila presente em sua estrutura, uma vez que os grupos amino servem como sítios de coordenação, no caso dos íons metálicos, o nitrogênio do grupo amino age como doador de elétrons, geralmente em pH elevado formando um complexo com íon metálico (Barros, 2005).

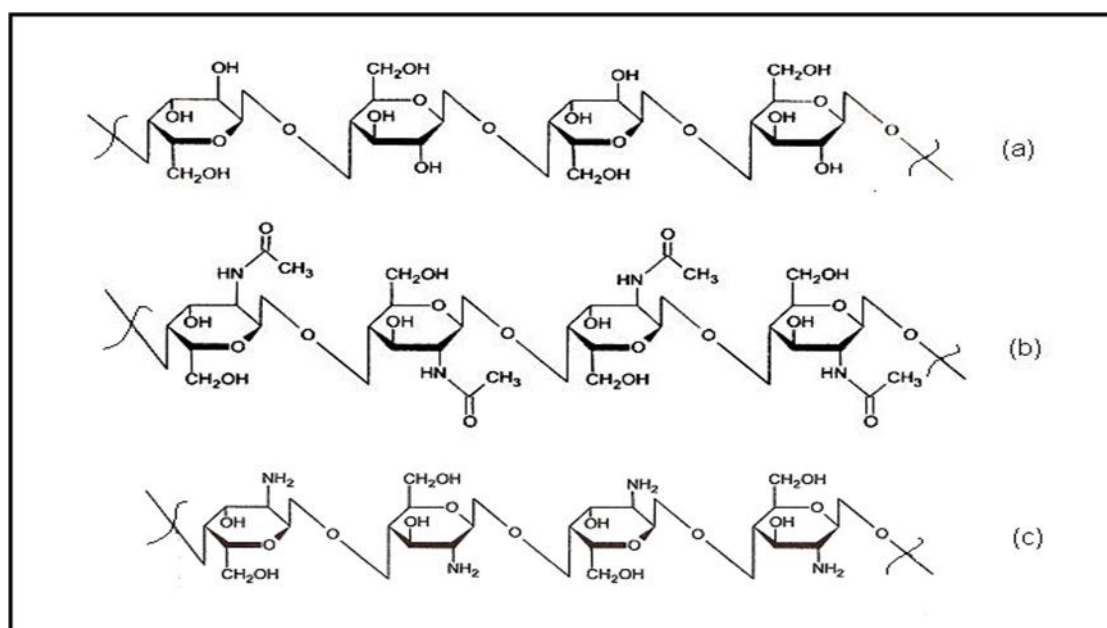


Figura 2.7 - Estruturas da celulose (a), quitina (b) e quitosana (c). Fonte: Barros, 2005

2.3.2.1 Estudos recentes sobre a quitosana

Vários estudos de adsorção de íons metálicos através da quitosana têm sido realizados, tais como, a remoção de cobre, níquel e chumbo em soluções aquosas (Paulino *et al.*, 2007; Ngah & Fatinathan, 2008).

Lee *et al.* (2005) estudaram a síntese da quitosana com polímeros surfactantes e suas propriedades adsorptivas para metais pesados e ácidos graxos. O material obtido nesse estudo demonstrou uma alta capacidade de adsorção em relação a quitosana natural.

Ding *et al.*, (2006) estudaram a adsorção de íons de Zn (II) em derivados de quitosana (KCTS e HKCTS), e observaram que os resultados das isotermas se ajustaram ao modelo de Langmuir e ao modelo cinético de segunda ordem, indicando que o mecanismo que estabelece a adsorção é a reação química. Neste estudo, foi observado uma energia de ativação de 25,47 KJ.mol⁻¹ e 5,473 KJ.mol⁻¹ e a constante de adsorção com valor igual a 0,0031 g.mg⁻¹.min⁻¹ e 0,005 g.mg⁻¹.min⁻¹ para KCTS e HKCTS, respectivamente. Neste estudo, os derivados de quitosana demonstraram através de seus resultados que podem ser usados como adsorvente de zinco em soluções aquosas

Baroni *et al.* (2008) comparando o equilíbrio e o comportamento da adsorção de cromo em membranas de quitosana natural e em membranas de quitosana reticulada, observaram um aumento significativo na capacidade de adsorção de cromo. Neste estudo foi comprovado que o processo de adsorção ocorre principalmente no grupo amino da quitosana, demonstrando uma melhor adsorção com as membranas de quitosana reticulada.

Swayampakula *et al.*, (2009) estudaram uma nova composição de quitosana revestida com perlita para melhoramento da capacidade de adsorção na remoção de metais pesados. O processo de adsorção foi dependente de parâmetros de massa do adsorvente (0,05 a 0,5 g), concentração dos íons (50 a 200 ppm), tempo de agitação (50 a 300 minutos) e pH da solução (pH 3 a pH 8). Os ensaios foram realizados a partir de soluções binárias e ternárias de Cu (II), Co (II) e Ni (II) através do estudo em colunas. A remoção máxima de Cu (II), Co (II) e Ni (II) foi na faixa de pH 5,0 e o tempo de contato de equilíbrio foi alcançado a 150 minutos. Os autores observaram que a ordem de afinidade de adsorção dos íons estudados foi Cu (II) > Co (II) > Ni(II) , tanto em soluções binárias quanto ternárias alcançando sua máxima de adsorção com uma massa de 0,04 g do adsorvente nas diferentes concentrações.

Wan *et al.* (2010) estudaram uma aplicação de uma imobilização adequada da quitosana em areia com objetivo da busca de materiais de baixo custo para a remoção de metais pesados de águas subterrâneas para fins da aplicação industrial. Os modelos Langmuir e Freundlich foram usados para descrever as isotermas e suas constantes. A capacidade máxima de adsorção foi de 8,18 mg/g e 12,32 mg/g para Cu (II) e Pb (II) em 4 horas de contato, respectivamente. Neste estudo foi comprovado a alta eficiência em remoção de íons de Cu (II) e Pb (II) na água.

2.4 Materiais híbridos

Os materiais híbridos orgânico-inorgânicos são constituídos pela combinação dos componentes orgânicos e inorgânicos que, normalmente, apresentam propriedades complementares, dando origem a um único material com propriedades diferenciadas daquelas que lhe deram origem. Esses materiais são homogêneos, devido à mistura dos componentes em nível molecular (José & Prado, 2005). Os adsorventes híbridos baseiam-se na adição de polissacarídeos em matrizes pré-existentes tais como resinas, sílicas dentre outros. Estes materiais são importantes devido à combinação das propriedades mecânicas da matriz e as propriedades químicas do polissacarídeo. Os materiais híbridos possuem maior capacidade de adsorção para íons metálicos, em decorrência da combinação dos grupos químicos do polissacarídeo e da matriz para interagir como os poluentes (Chaves, 2009).

2.5 Planejamento estatístico

2.5.1 Planejamento experimental

No planejamento de qualquer experimento, deve-se, inicialmente, decidir quais são os fatores e as respostas de interesse. Os fatores, em geral, são as variáveis que o experimentador tem condições de controlar, que pode ser qualitativo como tipo de catalisador, por exemplo, ou quantitativo, como a temperatura. Às vezes, num determinado experimento

existem fatores que podem afetar as respostas, mas que não se tem condições ou não se tem interesse em controlar. Faz-se necessário tomar muito cuidado com fatores desse tipo, para que o seu efeito não seja confundido com os efeitos de interesse (Barros Neto, 2007).

As respostas são as variáveis de saída do sistema, nas quais se tem interesse, e que serão ou não afetadas por modificações provocadas nos fatores. Também podem ser qualitativas ou quantitativas. Dependendo do problema, podem-se ter várias respostas de interesse, que talvez precisem ser consideradas simultaneamente. A Figura 4.7 ilustra um sistema com fatores de entrada e respostas.

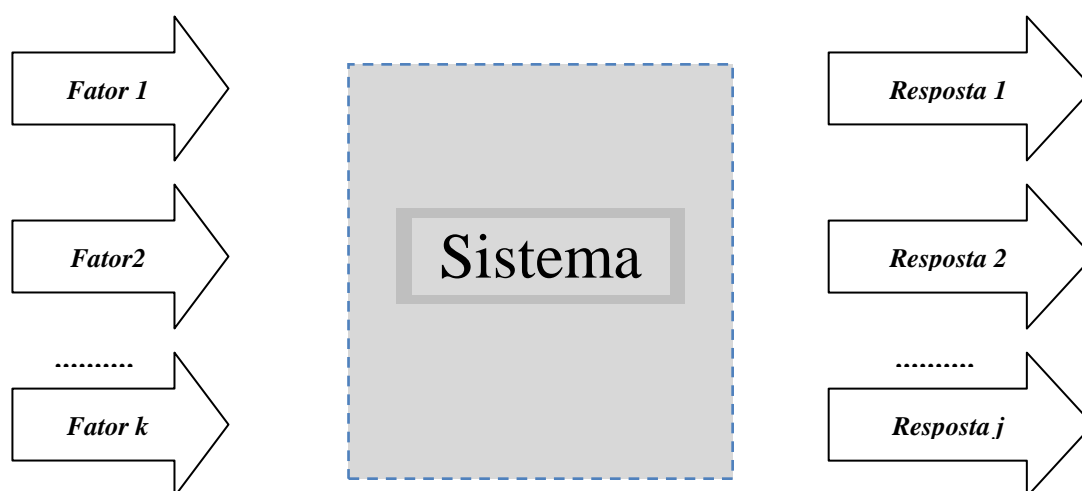


Figura 2.8 - Representação esquemática de um sistema ligando os fatores (variáveis de entrada) às respostas (variáveis de saída). Fonte: Barros Neto, 2007.

Tendo identificado todos os fatores e respostas, o próximo passo é definir, com o máximo de clareza, o objetivo que se pretende alcançar com os experimentos, para que então se possa escolher o planejamento mais apropriado. O planejamento dos experimentos, isto é, a especificação detalhada de todas as operações experimentais que devem ser realizadas, vai depender do objetivo particular que se deseja atingir. Objetivos diferentes precisarão de planejamentos diferentes (Barros Neto, 2007).

2.5.2 Planejamento fatorial

Para executar um planejamento fatorial, começa-se especificando os níveis em que cada fator deve ser estudado, isto é, os valores dos fatores (ou as classes, nos casos qualitativos) que será usado para fazer o experimento. Pode-se, por exemplo, estudar o efeito do fator temperatura em quatro níveis, 50°C, 60°C, 70°C e 80°C, e o fator do catalisador em três níveis, os catalisadores A, B e C, por exemplo. Para fazer um planejamento fatorial completo, deve-se realizar experimentos em todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores. Cada um desses experimentos, em que o sistema é submetido a um conjunto de níveis definido (por exemplo: temperatura de 60°C e catalisador do tipo A), é um ensaio experimental. Havendo quatro níveis num fator e três no outro, como neste exemplo, são necessários $4 \times 3 = 12$ ensaios diferentes, e o planejamento é chamado de fatorial 4×3 . Em geral, se houver n_1 níveis do fator 1 e n_2 níveis do fator 2, ..., e n_k do fator k, o planejamento será um fatorial $n_1 \times n_2 \times \dots \times n_k$. Isso não significa obrigatoriamente que serão realizados apenas $n_1 \times \dots \times n_k$ experimentos. Este é o número mínimo necessário para um planejamento fatorial completo. Pode-se querer estimar o erro experimental a partir de ensaios repetidos, e nesse caso irá precisar de mais experimentos.

Para estudar o efeito de qualquer fator sobre uma dada resposta, precisa-se fazê-lo variar de nível e observar o resultado que essa variação produz sobre a resposta. Como, para isso, precisa-se ter o fator, em pelo menos dois níveis diferentes, pode-se concluir que o planejamento mais simples de todos é aquele em que todos os fatores são estudados em apenas dois níveis (Barros Neto, 2007).

Capítulo 3

Metodologia

3. Metodologia

Neste capítulo será realizada uma descrição geral dos materiais e dos equipamentos utilizados nesta pesquisa, como também as técnicas analíticas utilizadas para a caracterização dos materiais, tais como, a análise de infravermelho, termogravimetria (TG e DTA), área superficial (BET), análise química (FR-X), microscopia de varredura eletrônica (MEV) e cristalinidade (DRX) e a metodologia adotada para realização dos ensaios de adsorção.

3.1 - Material

3.1.1 - Matéria prima

Os materiais adsorventes utilizados neste trabalho foram a vermiculita expandida Eucatex Agro e a quitosana em pó Polymar com grau de desacetilação igual a 86,5% segundo especificação do fabricante, conforme demonstrado em anexo (III).

3.1.2 - Solventes e reagentes utilizados

Os solventes e reagentes utilizados para realização dos procedimentos experimentais estão apresentados abaixo:

- Nitrato de chumbo (PbNO_3)
- Brometo de potássio (KBr)
- Ácido acético
- Água destilada
- Peróxido de hidrogênio
- Ácido Clorídrico
- Hidróxido de amônio
- Álcool etílico
- Acetato de sódio

3.1.3 - Equipamentos

Todos os equipamentos utilizados durante a realização deste trabalho estão citados abaixo:

- Banho termostático Lauda
- Balança AG-200 Gehaka
- Agitador magnético com aquecimento Biothec
- Estufa
- Peneiras granulométricas Bertel
- Bastão de vidro
- Becker
- Dessecador
- Reator isotérmico
- Espectrofotômetro de absorção Varian-AA240
- Espectrofotômetro FT-IR Thermo Nicolet NekuS 470
- Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X, 700
- Equipamento de TG/DTG Shimadzu 60
- Equipamento de microscopia de varredura eletrônica Philips 30 XL-SEM

3.2 - Obtenção do material híbrido através da interação da vermiculita com a quitosana

Para obtenção do material híbrido foi necessário a realização de três etapas (padronização, purificação e obtenção) conforme descrito a seguir.

3.2.1 - Padronização da amostra de vermiculita expandida

A amostra de vermiculita foi moída, em moinho de lâmina, e passada por peneiras de várias granulometrias com o objetivo de classificar o material em frações, de acordo com o tamanho de partículas, para se ter um padrão uniforme. A padronização das mesmas foi realizada através do peneiramento em peneiras da série Tyler com tamanhos de 9, 16, 28 e 48 mesh.

3.2.2 - Purificação da vermiculita

A purificação da vermiculita foi feita seguindo a metodologia proposta por Oliveira (2008). Inicialmente, o material foi lavado com água bidestilada, e posto em repouso por 30 minutos para a retirada de alguns interferentes orgânicos. Em seguida foram filtrados e secos, por três dias, a temperatura ambiente. Na argila seca, foi adicionado 100 mL de uma solução tampão de acetato de sódio pH= 5, mantendo sob agitação e aquecimento até atingir a temperatura de 40°C.

Em seguida, foi adicionado 40 mL de uma solução de peróxido de hidrogênio, e o mesmo permaneceu em repouso por 3 dias. Após esse período, o mesmo foi lavado com água bidestilada por 5 vezes. A vermiculita foi seca, novamente, por três dias a temperatura ambiente. Após este tempo a mesma permaneceu na estufa, a uma temperatura a 110 °C, para perda da umidade.

3.2.3 - Preparação do material híbrido

Para obtenção do material híbrido foi necessário inicialmente a preparação de uma solução de quitosana a 1,5 % (m/v) obtida da dissolução da quitosana em pó, em ácido acético 0,1 mol/L, sob agitação, por 24 horas. Em seguida, foram adicionados 50 gramas de vermiculita em 250 mL de solução de quitosana sob agitação e aquecimento até total evaporação. Logo após levou-se o material para a estufa em uma temperatura programada de 105 °C, onde permaneceu por um período de 72 horas para total perda da umidade apresentada, conforme fluxograma experimental mostrado na Figura 3.1.

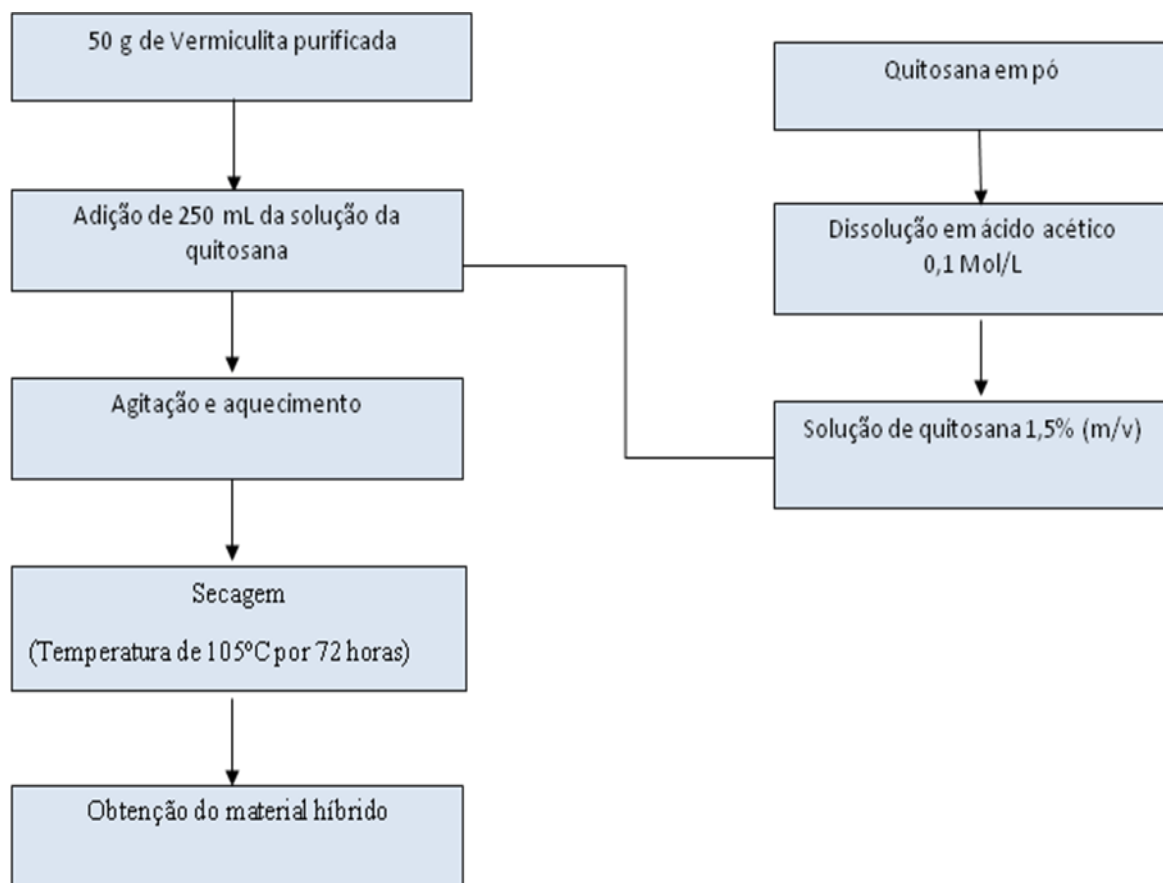


Figura 3.1 - Fluxograma experimental para obtenção do material híbrido

3.3 - Caracterizações

3.3.1 - Análise química (F-RX)

A fluorescência de raios $-X$ é utilizada para identificação qualitativa de um material, sendo empregada uma análise elementar semiquantitativa ou quantitativa, onde normalmente é determinado parâmetros como umidade, perda de fogo, SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , FeO , CaO , MgO , Na_2O , K_2O da amostra pretendida. O ensaio foi realizado no Laboratório de Geoquímica da UFRN, onde seus resultados determinaram a porcentagem de óxidos presentes na vermiculita. Os ensaios foram realizados em um Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X, Shimadzu 700, com tubo de Rh.

3.2.2 - Análise térmica (DTA/TGA)

Na análise termogravimétrica é gerado um gráfico da massa ou do percentual da massa em função do tempo, que é chamado de termograma ou curva de decomposição térmica (Skoog & James, 2002). A análise dos picos fornece informações a cerca da natureza da amostra. Os ensaios de TGA e DTA foram realizados nos equipamentos 51H Shimadzu e 50H Shimadzu respectivamente, nas seguintes condições: Taxa de aquecimento de 10°C/min, atmosfera de ar, temperatura de 1000°C e vazão de gás 50 mL/min.

3.3.3 - Difração de Raios - X (DRX)

Este método foi utilizado para a identificação da estrutura cristalina, onde as amostras foram moídas, passadas em peneira de 170#, utilizando Difratorômetro Shimadzu 6000, operando com radiação de cobre K- α , com tensão acelerada 30KV e corrente de 30 mA. As análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do NEPGN- Núcleo de Estudos em Petróleo e Gás Natural.

3.3.4 - Análise do MEV da Vermiculita

A análise da microscopia de varredura eletrônica (MEV) foi realizada através do microscópio eletrônico de varredura modelo Philips XL 30-SEM. Este método é um recurso útil na caracterização de amostras orgânicas e inorgânicas, haja vista a possibilidade de se poder captar e medir as diversas radiações provenientes das interações elétron-amostra. Estas interações podem revelar informações da natureza da amostra incluindo composição, topografia, potencial eletrostático, campo magnético local e outras propriedades da amostra (Ding *et al.*, 2006). O MEV foi utilizado com o objetivo de fornecer informações sobre a morfologia da estrutura da vermiculita antes e após a interação com a quitosana.

3.3.5 - Análise de infravermelho

Esta técnica é utilizada para análise das características do material estudado em função das vibrações moleculares, onde estas podem ser classificadas em dois tipos, vibrações de deformação axial ou estiramento e de deformação angular (Silverstein *et al.*, 2007). A caracterização através da espectroscopia de infravermelho foi realizada com objetivo de observar espectroscópicas no sólido antes e após a modificação, onde estas análises foram efetuadas de pastilhas auto-suportadas diluídas em KBr.

3.3.6 - Análise de BET

A caracterização através do método de BET foi realizada através do equipamento de análise BET NOVA, tendo como adsorbato nitrogênio (N₂) líquido com a finalidade de observar a mudança da área superficial da amostra, devido esta ser um fator importante para análise de adsorção de materiais.

3.3.7 - Umidade

Para a análise da umidade do material estudado utilizou-se o método ASTM D 3173-85. Lavou-se um cadinho e em seguida colocou-se em uma estufa a 110 °C por 1 hora. Retirou-se e colocou-se em um dessecador por 30 minutos. Pesou-se e anotou-se o valor. Repetiu-se a operação até peso constante do cadinho (P_{co}). Em seguida, pesou-se aproximadamente 1 g da amostra de argila. Anotou-se o peso da amostra (M_i). Levou-se a estufa durante 1 hora a 110 °C. Retirou-se e colocou-se em dessecador por 30 minutos. Pesou-se e anotou-se o valor. Repetiu-se a operação até peso constante do cadinho (P_{C1}).

O teor de umidade foi determinado de acordo com a Equação (11):

$$\text{Umidade (\%)} = [(P_{co} + M_i) - P_{C1}] / M_i \times 100 \quad (11)$$

Onde:

P_{co} = peso do cadinho sem amostra

P_{C1} = peso do cadinho + amostra após o aquecimento

M_i = peso da amostra inicial

3.3.8 – Cinzas

Para a análise de cinzas do material estudado, foi utilizado o método sugerido por Sánchez *et al.*, (2009). Onde lavou-se um cadinho e colocou-se em uma mufla a 815 °C por 30 minutos. Retirou-se e colocou-se em um dessecador por 1 hora. Pesou-se e anotou-se o valor. Repetiu-se a operação até peso constante do cadinho (P_{co}). Pesou-se aproximadamente 1 g da amostra de argila. Anotou-se o peso da amostra (M). Levou-se a mufla durante 30 minutos a 815 °C. Retirou-se e colocou-se em um dessecador por 1 hora. Pesou-se e anotou-se o valor. Repetiu-se a operação até peso constante do cadinho (P_{Cinzas}).

O teor de cinzas foi calculado segundo a Equação (12):

$$\% \text{ Cinzas} = (P_{Cinzas} - P_{co}) / M_i \times 100 \quad (12)$$

Onde:

P_{Cinzas} = peso do cadinho + cinzas

P_{co} = peso do cadinho vazio

M_i = peso da amostra inicial

3.4 - Preparação do efluente sintético

O efluente sintético foi preparado a partir de reagente químico de pureza analítica. Foi pesado um sal de chumbo ($PbNO_3$), em balança analítica AG-200 Gehaka seguido de sua dissolução em água destilada em um balão volumétrico de 1L para obtenção da solução-padrão de 10000 mg/L. Em seguida, foram obtidas soluções na faixa de 20 a 2000 mg/L, através da diluição da solução-padrão em balões volumétricos de 500 mL, para observar a eficiência da vermiculita em função de diferentes concentrações através dos ensaios de adsorção. As soluções foram armazenadas em frascos plásticos até sua utilização.

3.5 - Ensaios de adsorção de íons de chumbo (Pb^{++})

Os ensaios de adsorção com a vermiculita natural e a vermiculita revestida com quitosana foram realizados em reator do tipo batelada, constituído de dois tubos concêntricos de vidro borossilicato de capacidade 100 mL de solução. O sistema foi mantido sob agitação, em banho termostático, conforme demonstrado na Figura 3.2, onde foram realizados ensaios em função do planejamento experimental e estudos cinéticos com os materiais para a remoção de íons de chumbo contido no efluente sintético.

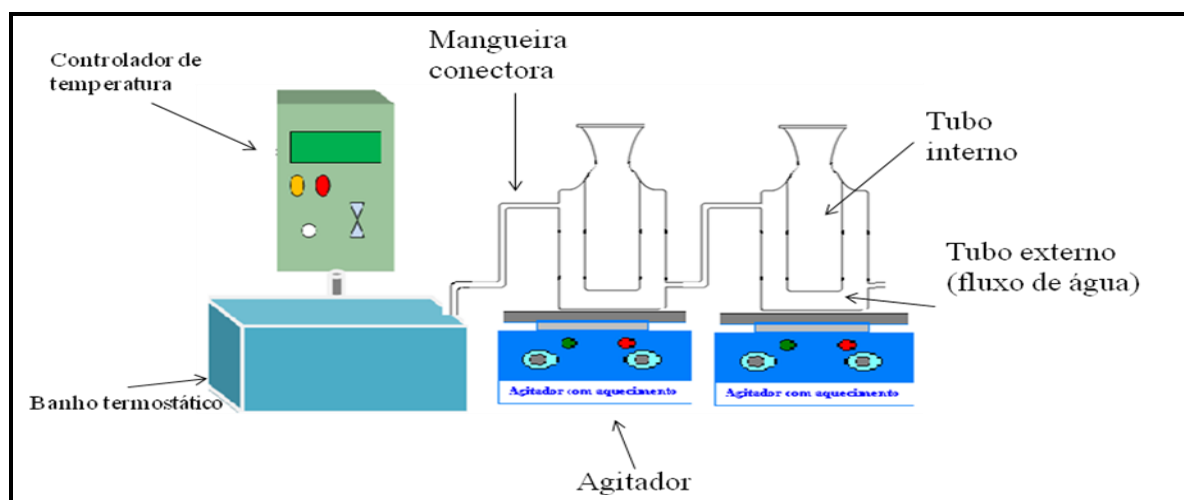


Figura 3.2 - Esquema representativo do sistema

3.6 - Planejamento fatorial 2^4 completo

Neste trabalho foi utilizado um planejamento fatorial completo de dois níveis e quatro fatores. Nestes ensaios foram analisados os fatores, tais como, a temperatura, a granulometria, a massa do adsorvente e sua concentração, conforme apresentado na Tabela 3.1, para avaliar o desempenho do material através da utilização de soluções de nitrato de chumbo ($PbNO_3$). Para a realização deste planejamento especificou-se, inicialmente, os níveis em que cada fator estudado, onde os ensaios foram realizados em duplicata e sendo usada a média aritmética das respostas para os resultados. O ensaio consistiu na adição do material, sob agitação, durante uma hora em 50 mL da solução do metal em estudo, onde as condições foram controladas através de um planejamento fatorial.

Tabela 3.1 - Fatores usados na análise com os respectivos valores dos níveis inferiores (-) e superiores (+)

FATORES	NÍVEIS	
	-	+
x_1 = Concentração de chumbo	200 mg/L	2000 mg/L
x_2 = Temperatura	30 °C	40°C
x_3 = Massa da vermiculita	1,0g	1,5g
x_4 = Granulometria	16 mesh	48 mesh

3.6.1 - Matriz de planejamento fatorial 2^4 completo

A Tabela 3.2 mostra a matriz do planejamento fatorial completo, onde são apresentados oito ensaios, em que cada um deles é resultado da combinação dos três fatores e os dois níveis. Os símbolos x_1 , x_2 , x_3 e x_4 representam as variáveis estudadas: concentração, temperatura massa da vermiculita e granulometria. Os sinais - e + indicam o nível em que cada fator se encontra no respectivo ensaio.

Tabela 3.2 - Matriz de coeficiente de contraste para um planejamento fatorial 2⁴ completo.

Ensaio	x_1	x_2	x_3	X_4
1	-	-	-	-
2	+	-	-	-
3	-	+	-	-
4	+	+	-	-
5	-	-	+	-
6	+	-	+	-
7	-	+	+	-
8	+	+	+	-
9	-	-	-	+
10	+	-	-	+
11	-	+	-	+
12	+	+	-	+
13	-	-	+	+
14	+	-	+	+
15	-	+	+	+
16	+	+	+	+

3.7 - Efeito da capacidade de remoção de íons de chumbo com a vermiculita revestida com quitosana, vermiculita natural e quitosana em pó

Para estudo comparativo com vermiculita revestida com quitosana, foram realizados ensaios com a vermiculita natural e a quitosana em pó, para observar a influência da modificação da vermiculita natural expandida para o estudo da remoção de íons metálicos de chumbo. Os ensaios foram realizados através do planejamento fatorial 2³, com os fatores de concentração, temperatura e massa do adsorvente conforme demonstrado na Tabela 3.3. Foram utilizadas amostras de vermiculita (natural e revestida) com tamanho de partícula de 0,300 mm (48 mesh), onde foram conduzidos através da adição do material, sob agitação, durante uma hora em 50 mL da solução do metal em estudo. Em seguida, passado o tempo de agitação, foram retiradas alíquotas do sobrenadante para análise de espectrofotometria absorção atômica.

Tabela 3.3- Fatores usados na análise com os respectivos valores dos níveis inferiores (-) e superiores (+) para o estudo comparativo dos materiais

FATORES	NÍVEIS	
	-	+
x_1 = Concentração de chumbo	200 mg/L	2000 mg/L
x_2 = Temperatura	30 °C	40°C
x_3 = Massa da vermiculita	1,0g	1,5g

3.8 - Variação da concentração inicial do metal

Para a análise da capacidade de remoção do adsorvente em função da concentração foram realizados experimentos em diferentes concentrações iniciais de chumbo (Pb^{++}). As concentrações iniciais utilizadas se situaram na faixa de 20 a 1000 mg/L. Durante os ensaios foi empregada uma massa igual a 1,5 g de vermiculita revestida. O volume do efluente sintético foi de 50 mL. Os testes foram realizados a uma temperatura de 30°C por um período de 1 hora em contato com o efluente sintético. Em seguida, após a decantação do material adsorvente foram retiradas alíquotas de aproximadamente 30 mL do líquido sobrenadante do reator para determinação das concentrações analíticas dos metais estudados.

3.9 - Cinética de adsorção em função da temperatura

Os ensaios de adsorção com a vermiculita revestida com quitosana em função da temperatura foram realizados pelo método de batelada para análise da influência da temperatura em função da concentração e da massa do adsorvente para avaliar o desempenho do material em função da remoção de íons de chumbo (Pb^{2+}) através da utilização da solução de nitrato de chumbo ($PbNO_3$) com a variação da temperatura entre 20° a 60°C. A verificação da temperatura durante a realização dos experimentos foi obtida através do termômetro acoplado no tubo interno dos reatores conforme demonstrado na Figura 3.3.

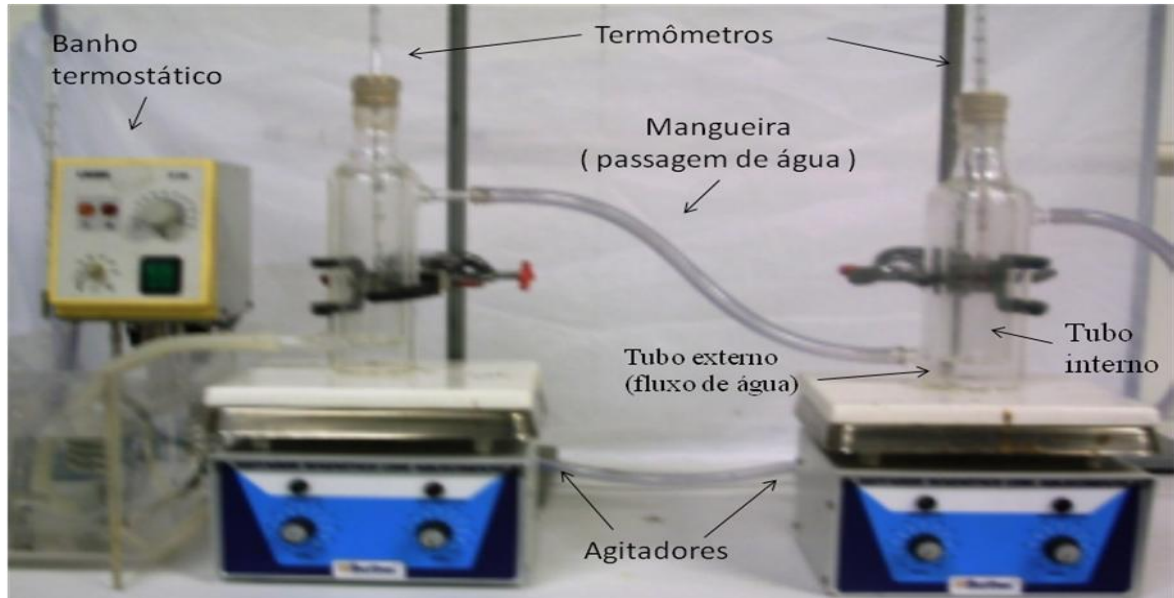


Figura 3.3- Equipamento utilizado nos ensaios

3.10 - Cinética de adsorção em função do tempo

Os ensaios de adsorção com a vermiculita revestida com quitosana em função do tempo foram realizados através da adição de 1,5 g do adsorvente em 50 mL da solução do efluente sintético contendo íons de chumbo com concentração de 1000 mg/L, a temperatura ambiente (30°C), para análise do modelo cinético de reação e sua capacidade adsorptiva na remoção dos íons metálicos com a variação do tempo entre 1 a 90 minutos. A concentração utilizada nestes ensaios teve como objetivo observar a saturação do material adsorvente em função da sua capacidade máxima de adsorção (Q_e). O sistema para realização do mesmo está demonstrado na Figura 3.3.

Capítulo 4

Resultados e discussões

4 Resultados e discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos através da caracterização do material através das diferentes das técnicas analíticas, como também os ensaios de adsorção em função do planejamento fatorial, do tempo, da concentração e da temperatura.

4.1 - Caracterização do adsorvente

4.1.1 - Termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG)

4.1.1.1 - Termogravimetria (TG) e termogravimetria diferencial (DTG) da vermiculita

A termogravimetria da vermiculita natural expandida está apresentada nas Figuras 4.1 e 4.2 e na Tabela 4.1, onde pode-se observar através das curvas TG/DTG três eventos. O primeiro em torno de 79 °C e o segundo em torno de 174 °C correspondentes à perda de água de adsorção. Segundo Oliveira (2008) a perda de água adsorvida e de coordenação presentes no espaço interlamelar da estrutura ocorre no intervalo de temperatura entre 30 a 478 °C. O percentual de perda de massa à temperatura de 100 °C foi de 8,1 %, valor próximo do obtido para o teor de umidade dessa amostra na análise gravimétrica clássica (6,22 %). No segundo evento ocorreu uma perda de massa de 1,8 % que está associado ao desprendimento das moléculas de água do espaço interlamelar da estrutura.

O terceiro evento que está associado ao processo de deshidroxilação do argilomineral em torno de 600 e 700 °C. A perda de massa neste intervalo de temperatura foi 0,49 %. Segundo Oliveira (2008) a eliminação de água por decomposição das hidroxilas ocorre de forma gradativa e situa-se entre 550 a 850 °C. Pode-se observar no final da análise termogravimétrica uma variação total da massa de 10,39 % em relação à massa inicial

Tabela 4.1 - Valores obtidos da análise termogravimétrica da vermiculita natural

Eventos	$T_i(^{\circ}C)$	$T_{m\acute{a}x}(^{\circ}C)$	$T_f(^{\circ}C)$	$\Delta T_v(^{\circ}C)$	%W	DTG(mg/seg)
1	22,74	79,65	109,05	86,31	8,1	$-1,81 \cdot 10^{-3}$
2	119,57	174,91	204,2	55,34	1,8	$-2,90 \cdot 10^{-4}$
3	608,23	656,83	698,99	90,76	0,49	$-2,3 \cdot 10^{-4}$

Onde:

T_i – Temperatura inicial do evento

T_f – Temperatura final do evento

T_{max} – Temperatura na qual a derivada da função é zero

ΔT_v – Diferença de temperatura, $\Delta T_v = T_f - T_i$

% w – porcentagem de perda de massa no intervalo de temperatura do evento

DTGmax – Máxima taxa de perda de peso do evento

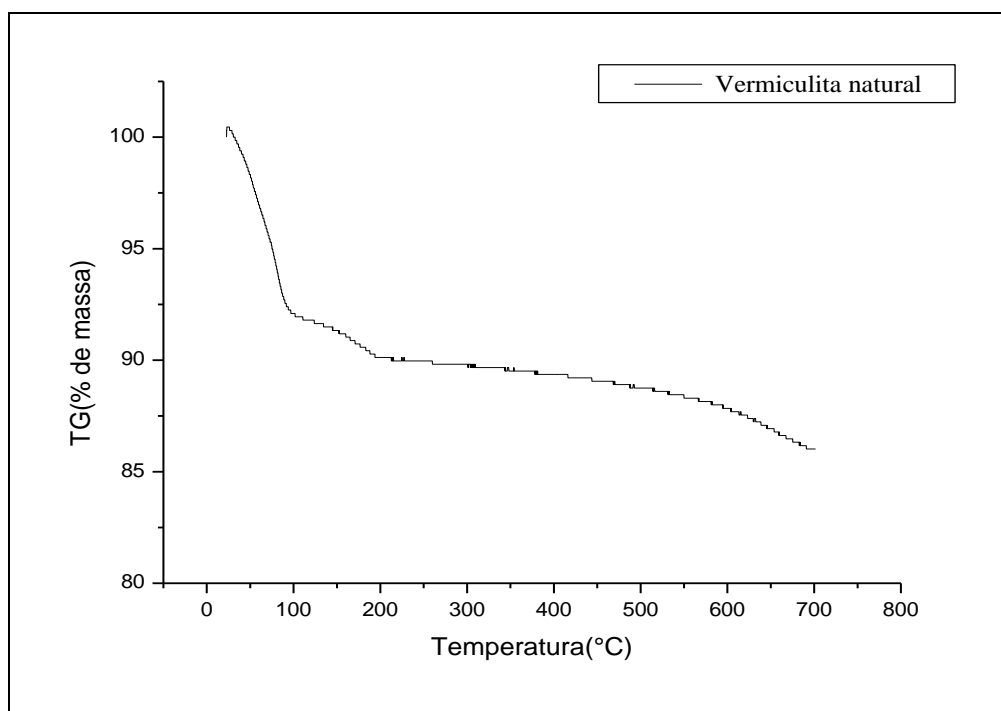


Figura 4.1 - TG da vermiculita natural expandida

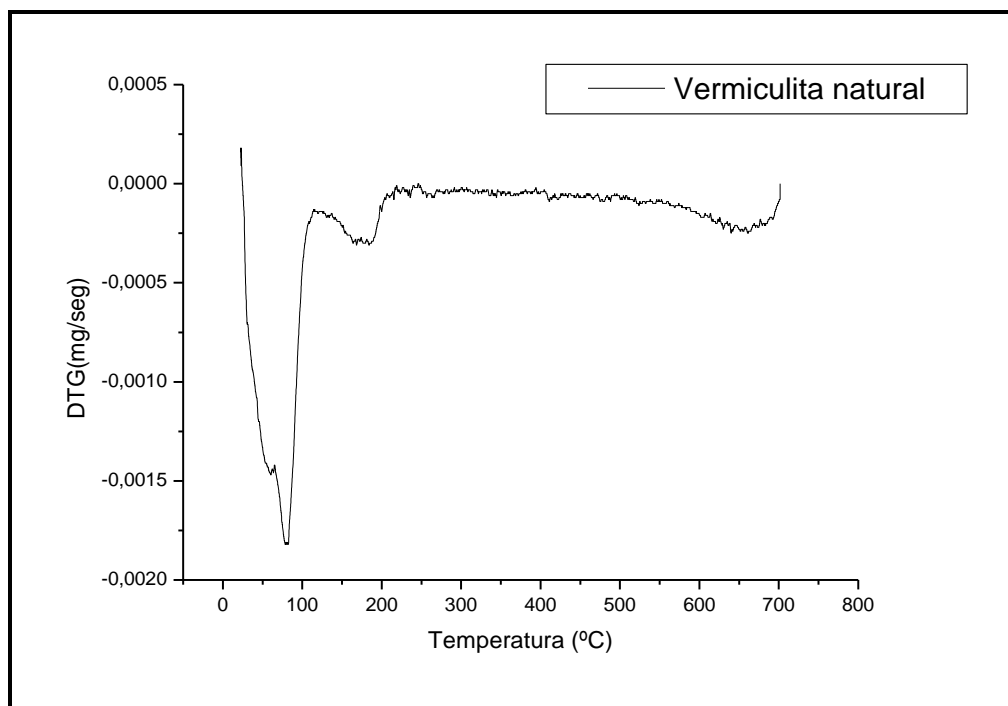


Figura 4.2 - DTG da vermiculita natural expandida

4.1.1.2 - Termogravimetria (TG) e termogravimetria diferencial (DTG) da quitosana

A termogravimetria da quitosana está apresentada nas Figuras 4.3 e 4.4 e na Tabela 4.3. Através da análise das curvas TG/DTG pode-se observar que a degradação térmica da amostra, ocorre através de três eventos, onde o primeiro com máximo em 51 °C, correspondente a perda de água, o segundo em 289 °C e o terceiro em torno de 490 °C correspondentes à decomposição de matéria orgânica.

Segundo Shen e Zhang (2003), as temperaturas características de decomposição de alguns compostos são as temperaturas demonstradas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. – Temperatura de decomposição de compostos e grupos orgânicos

Grupos de Compostos	Faixa de Temperatura (°C)
Umidade	Até 150
Carboxílico	150 - 600
Fenólico	300 – 600
Éter	Até 600
Celulose	Até 650
Outros compostos contendo oxigênio	150-900

Fonte: Shen e Zhang (2003)

O percentual de perda de massa da quitosana à temperatura de 50 °C foi 11,95 %. No segundo e terceiro evento são observados perdas de massas em torno de 49,03 e 31,9 % respectivamente, onde pode-se observar através da Tabela 4.3 que está relacionado a perda do grupo carboxílico presente na estrutura. Tirkistani (1996) encontrou uma perda de massa de 8 % relativo a moléculas de água a temperatura de 80°C, onde o autor também observou um segundo evento no intervalo de temperatura de 271 a 334 °C correspondente a uma perda de massa de 49% devido a degradação da estrutura da quitosana. Ma et al. (2009) observaram uma perda de massa de 57 % no intervalo de temperatura de 250 a 350 °C quando estudaram a síntese e a caracterização da quitosana acetilada pelo cloreto de n-octadecanol. A partir da temperatura de 500 °C foi observado à degradação total da amostra em função da temperatura. Lee et al. (2010) observaram a perda total da amostra de quitosana na temperatura em torno de 600 °C, quando estudaram a estabilidade térmica da quitosana e do ácido húmico para utilização como filtro para íons metálicos.

Tabela 4.3-Valores obtidos da análise termogravimétrica da quitosana

Eventos	$T.i(^{\circ}C)$	$Tmáx(^{\circ}C)$	$Tf(^{\circ}C)$	$\Delta T_v(^{\circ}C)$	% W	DTG(mg/seg)
1	22,58	50,97	99,94	77,36	11,95	$-1,34 \cdot 10^{-3}$
2	114,23	289,33	349,59	235,36	49,03	$-3,58 \cdot 10^{-3}$
3	387,29	492,98	547,73	160,44	31,9	$-1,27 \cdot 10^{-3}$

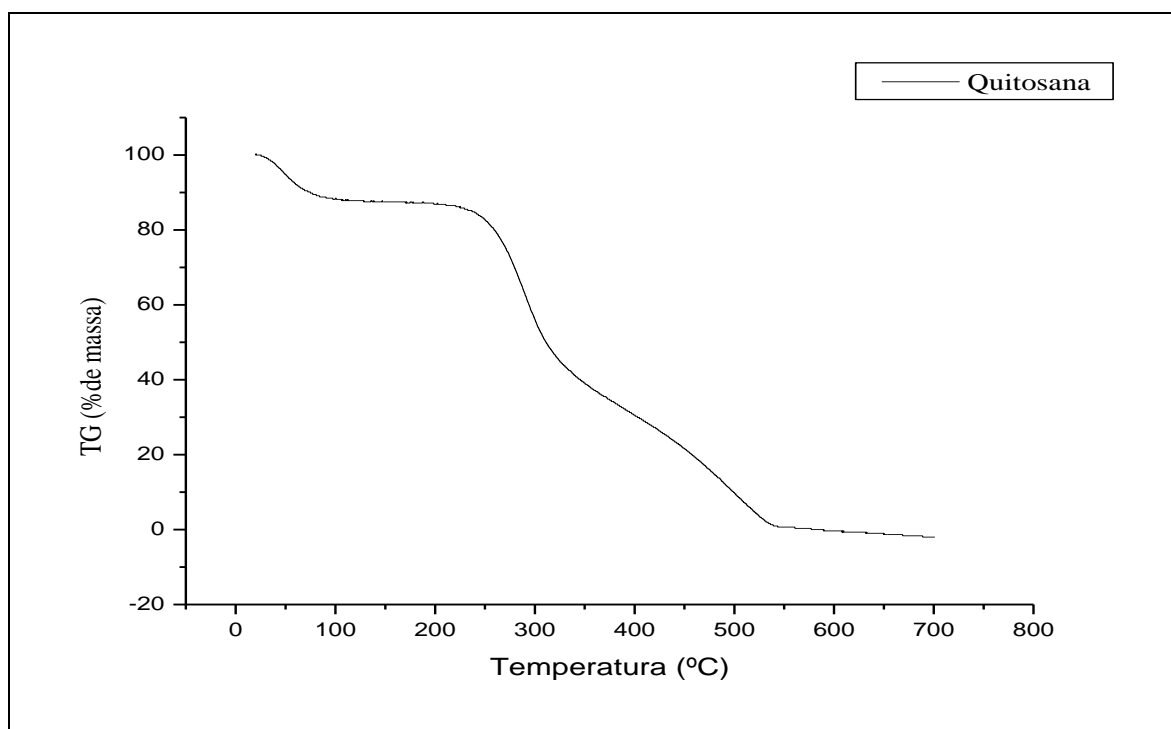


Figura 4.3 - TG da quitosana

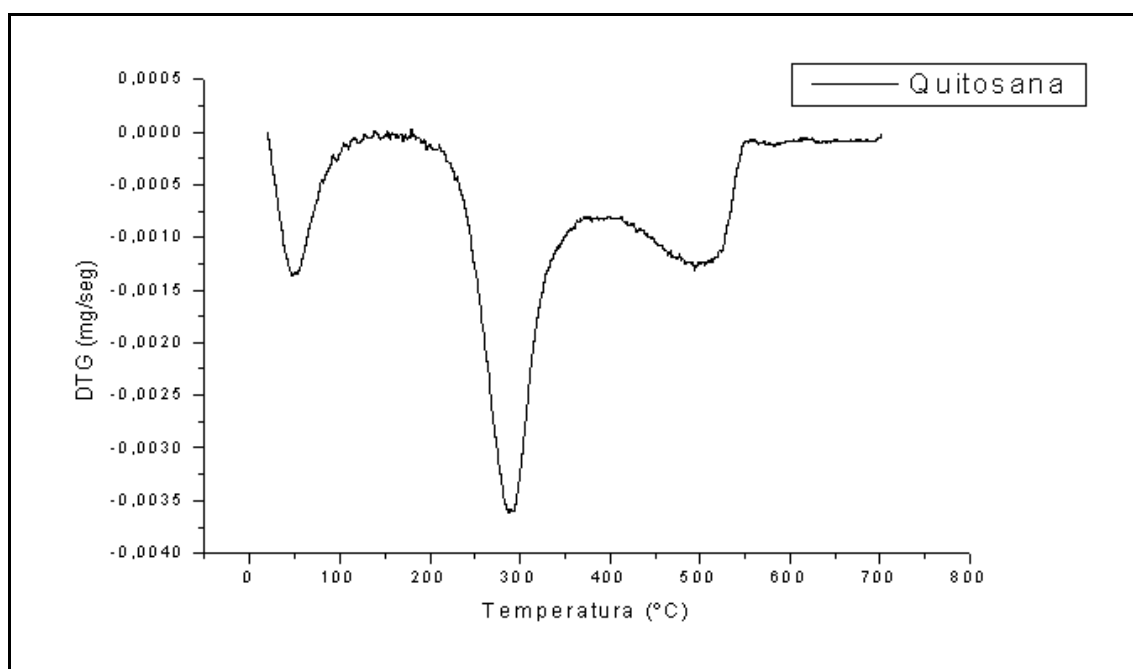


Figura 4.4 - DTG da quitosana

4.1.1.3 - Termogravimetria (TG) e termogravimetria diferencial (DTG) da vermiculita revestida com quitosana

A termogravimetria da vermiculita revestida com quitosana está apresentada nas Figuras 4.5 e 4.6 e na Tabela 4.4. Após da análise das curvas TG/DTG pode-se observar, através da análise dos dados obtidos, que a amostra denota características semelhantes em relação à vermiculita natural em torno das temperaturas 100 °C e 150°C em função da perda de umidade do material. São observados cinco eventos na análise térmica, o 1º e 2º evento está relacionado à água de adsorção e de coordenação presentes no espaço interlamelar da estrutura (Almeida, 2008). O 3º e o 4º evento estão relacionados a degradação do material orgânico em torno da temperatura 250-500 °C, onde pode-se observar através destes eventos termogravimétricos a ocorrência do recobrimento da argila com quitosana. A perda de massa à temperatura em torno de 100,16°C foi de 8,18 %, valor próximo dessa amostra na análise gravimétrica clássica (7,04 %). No segundo evento observou-se uma perda de 1,31 % que está associado ao desprendimento das moléculas de água do espaço interlamelar da estrutura.

São observados em seguida dois eventos de decomposição de matéria orgânica em torno das temperaturas de 220 e 375 °C. As perdas de massa para essas temperaturas foram 4,07 e 3,03% respectivamente. Paulino et al. (2007) observaram a degradação de material orgânico da quitosana no intervalo de temperatura entre 300 a 350 °C quando realizaram um estudo comparativo entre a capacidade de remoção da quitina e da quitosana em função dos íons de chumbo e níquel para aplicação em águas residuárias.

O quinto evento está associado ao processo de deshidroxilação da vermiculita. Segundo Silva Junior (2002) este processo situa-se entre as temperaturas de 236 a 897 °C. Observou-se uma perda de massa de 1,21% no intervalo de 608 a 699 °C, um valor maior do que o apresentado pela vermiculita natural durante o ensaio termogravimétrico. Este resultado pode está associado a resíduo orgânico da estrutura. Wan *et al.* (2010) observaram que a total degradação da estrutura da quitosana ocorre na temperatura de 600°C, quando estudaram a adsorção de cobre e chumbo em soluções de quitosana.No presente estudo o processo de deshidroxilação em torno da temperatura de 650 °C.

Tabela 4.4 - Valores obtidos da análise termogravimétrica da vermiculita revestida com quitosana

<i>Eventos</i>	<i>T.i(°C)</i>	<i>Tmáx(°C)</i>	<i>Tf(°C)</i>	<i>ΔTv(°C)</i>	<i>%W</i>	<i>DTGmax(mg/seg)</i>
1	18,45	64,67	130,45	112	8,18	-1,62*10 ⁻³
2	114,74	174,53	201,89	57,15	1,31	-3,2*10 ⁻⁴
3	220,51	282,24	364,65	144,14	4,07	-4,9*10 ⁻⁴
4	374,96	482,85	537,52	162,56	3,03	-3,9*10 ⁻⁴
5	608,19	652,23	698,05	89,96	1,21	-2,54*10 ⁻⁴

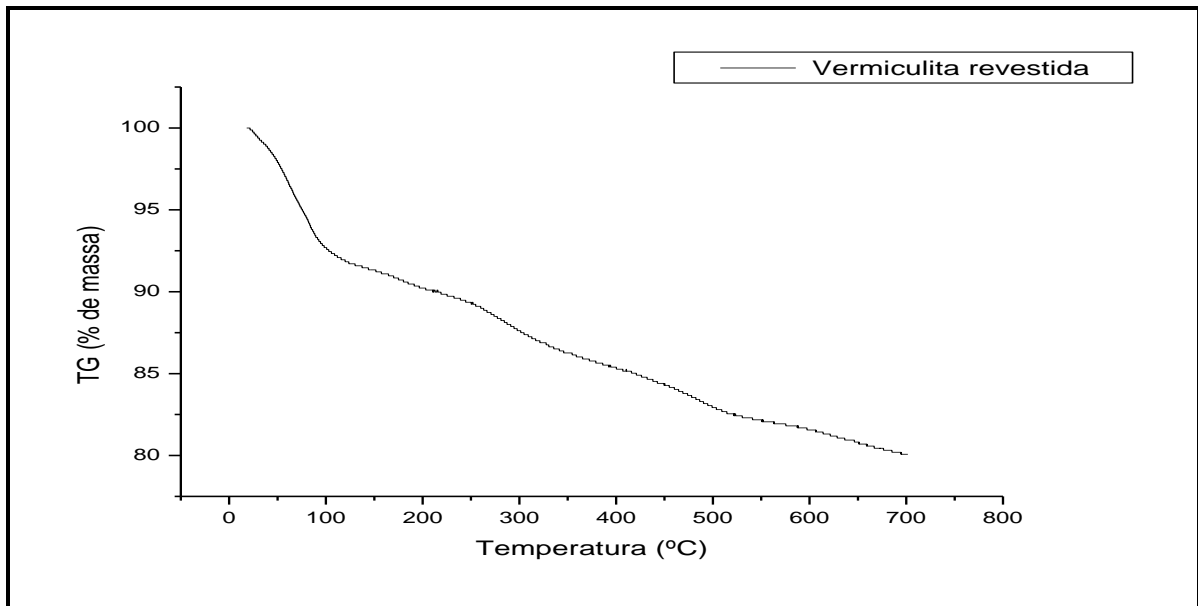


Figura 4.5 - TG da vermiculita expandida revestida com quitosana

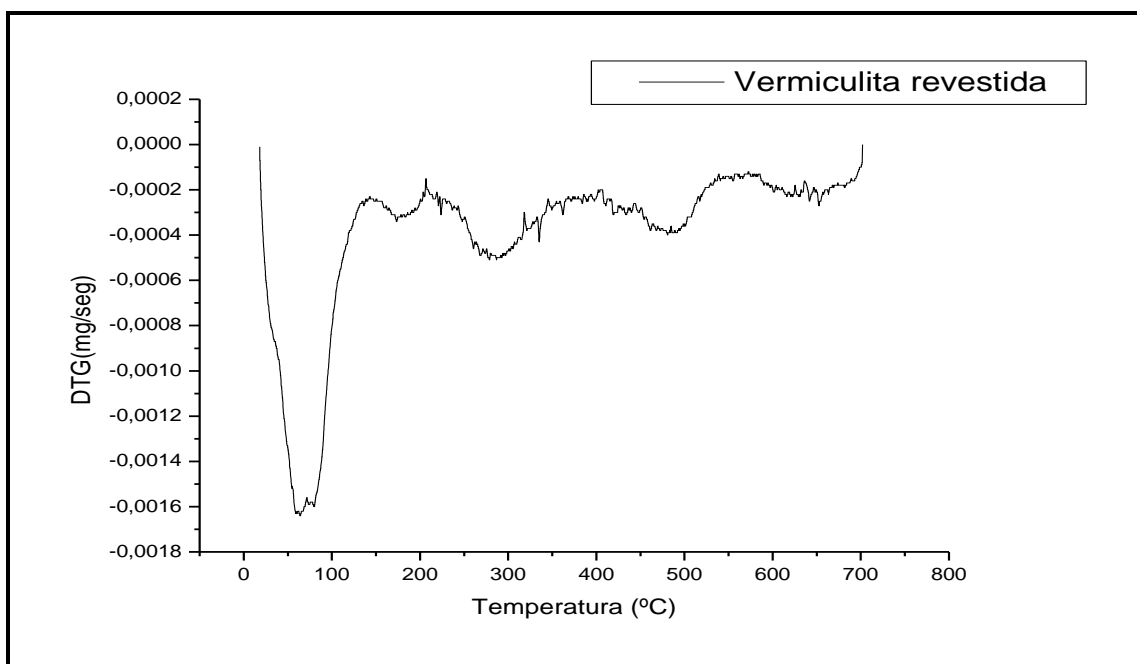


Figura 4.6 - DTG da vermiculita expandida revestida com quitosana

4.1.2 - Análise de infravermelho

As análises por espectroscopia de infravermelho mostram os grupamentos funcionais característicos tanto da argila quanto da quitosana em suas formas naturais e no material híbrido.

4.1.2.1 - Análise do infravermelho da quitosana

A análise de infravermelho da quitosana está apresentada na Figura 4.7, onde exibe bandas em 3421 cm^{-1} decorrentes dos estiramentos O-H, resultante da associação polimérica e também a presença do grupamento N-H. Ma te al. (2009) também observaram uma larga banda de absorção na região 3443 cm^{-1} a qual foi atribuída aos grupamentos de OH e NH_2 . Na região de $2881,60\text{ cm}^{-1}$ são observadas vibrações moleculares decorrente da deformação axial de C-H de alifáticos (CH_3 , CH_2), na região de $1656,60\text{ cm}^{-1}$ vibrações simétricas no plano de grupamento N-H (NH_2), em 1379 cm^{-1} deformação angular de CH_3 , CH_2 , na região de 1553 cm^{-1} deformação axial C-O associado aos ésteres saturados presentes na estrutura e uma absorção em $1154,73\text{ cm}^{-1}$ atribuída à deformação de C-O de álcool primário. Segundo Paulino (2008), a banda de absorção na região de 1376 cm^{-1} está relacionada à deformação assimétrica de CH_3 .

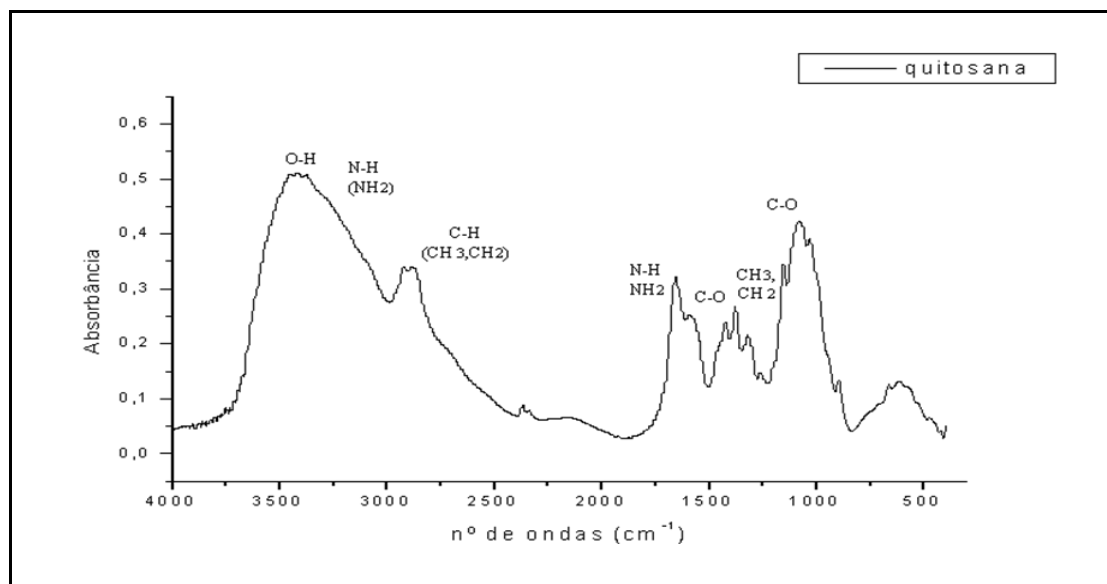


Figura 4.7-Espectro da amostra da quitosana

4.1.2.2 - Análise do infravermelho da vermiculita natural

A análise de infravermelho da vermiculita natural está demonstrada na Figura 4.8, onde exibe bandas na região de $3422,19\text{cm}^{-1}$ característico dos estiramentos O-H. Apresenta vibrações na região de 1637 cm^{-1} atribuído a presença de água de hidratação. Zhang et al. (2009), observaram que os picos de 1644 cm^{-1} e 3434 cm^{-1} estão associados a água de hidratação e vibrações O-H. É observado vibrações moleculares simétricas em 1008 cm^{-1} devido aos estiramentos das ligações Si-O, vibrações Al-O em 680 cm^{-1} e na região de 455 cm^{-1} observa-se um pico característico da impressão digital da amostra analisada, ou seja, referente a deformação do grupo Si-O. Oliveira (2008), observou picos característicos em 997 cm^{-1} referentes ao estiramento assimétrico Si-O-Si e Si-O-Al, na região de 814 cm^{-1} referentes as vibrações de deformação Al-OH, em 680 cm^{-1} decorrente da deformação do grupo Al-O e 480 cm^{-1} atribuída a deformação Si-O.

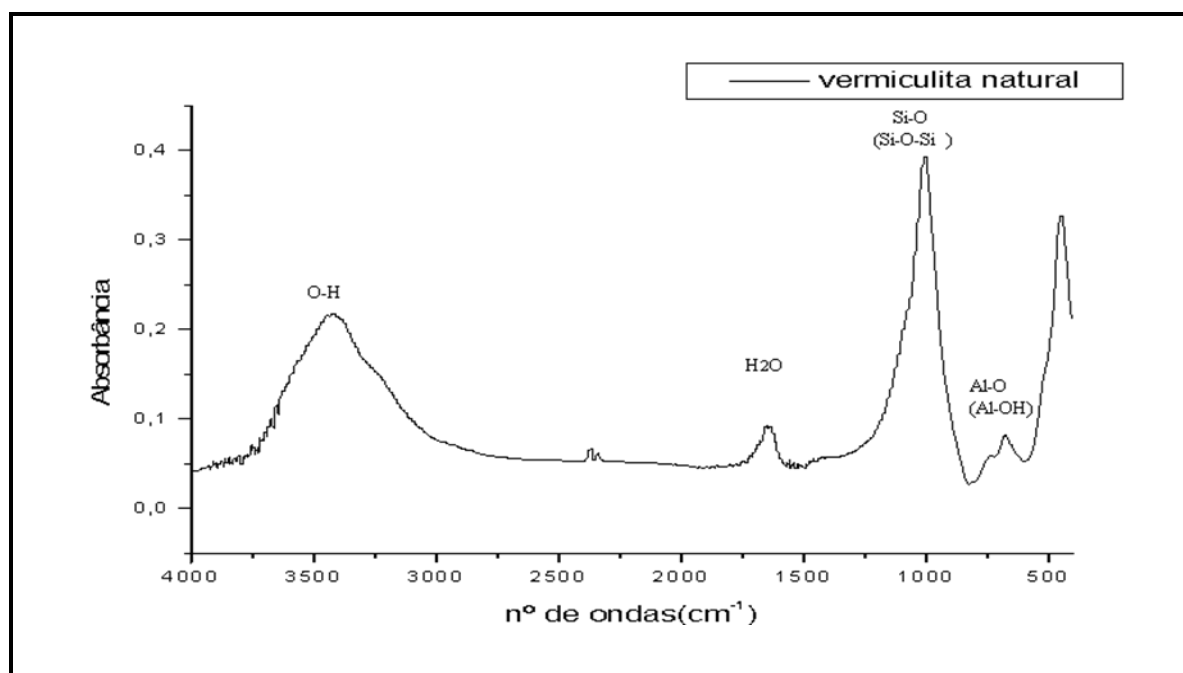


Figura 4.8 - Espectro da vermiculita natural expandida

4.1.2 3 - Análise do infravermelho da vermiculita revestida com quitosana

Na Figura 4.9 é mostrado o espectro referente à vermiculita revestida, que demonstra absorções em 3423 cm^{-1} atribuída à deformação axial de O-H de associação polimérica e a presença do grupamento N-H, onde é observado um pico de maior intensidade na região em função da interação da vermiculita com a quitosana. Também exibem transições relativas da deformação angular da água na região em 1640 cm^{-1} , ressaltando a presença de moléculas de água na região interlamelar e águas adsorvidas por ligações de hidrogênio. Almeida (2008), também observou uma banda da absorção em 1640 cm^{-1} , que atribuiu à deformação angular simétrica da ligação O-H da água. Neste espectro podem ser observadas bandas de absorção características do material orgânico na região de $1550,54\text{ cm}^{-1}$ decorrente da deformação angular simétrica ao plano de N-H (NH₂), na região de $1428,57\text{ cm}^{-1}$ devido à deformação angular de CH₃, CH₂, as absorções referentes à vermiculita são observadas nas bandas da região $1646,76\text{ cm}^{-1}$ atribuídas à deformação angular da água, em 1005 cm^{-1} das vibrações moleculares simétricas devido as ligações Si-O, em $675,70\text{ cm}^{-1}$ em função das vibrações Al-O. Pode-se também observar vibrações Al-O-Si em $444,54\text{ cm}^{-1}$ referente à região de impressão digital (Silverstein *et al.*, 2007). Zhang *et al.* (2009) observaram bandas de absorção na região de 454, 682 e 988, que atribuíram a ligação Si-O, Al-O e a vibração Si-O respectivamente, quando estudaram a preparação e caracterização de nanocompósitos de vermiculita com quitosana. Comparando com o espectro da Figura 4.8, percebem-se os estiramentos provocados pelos componentes orgânicos presentes na quitosana, onde esta análise propiciou um melhor entendimento do material pretendido. Este resultado está justificado pela análise de termogravimetria, observado no Figura 4.6, onde denota cinco eventos de perda da massa referente a contribuição orgânica e inorgânica na estrutura.

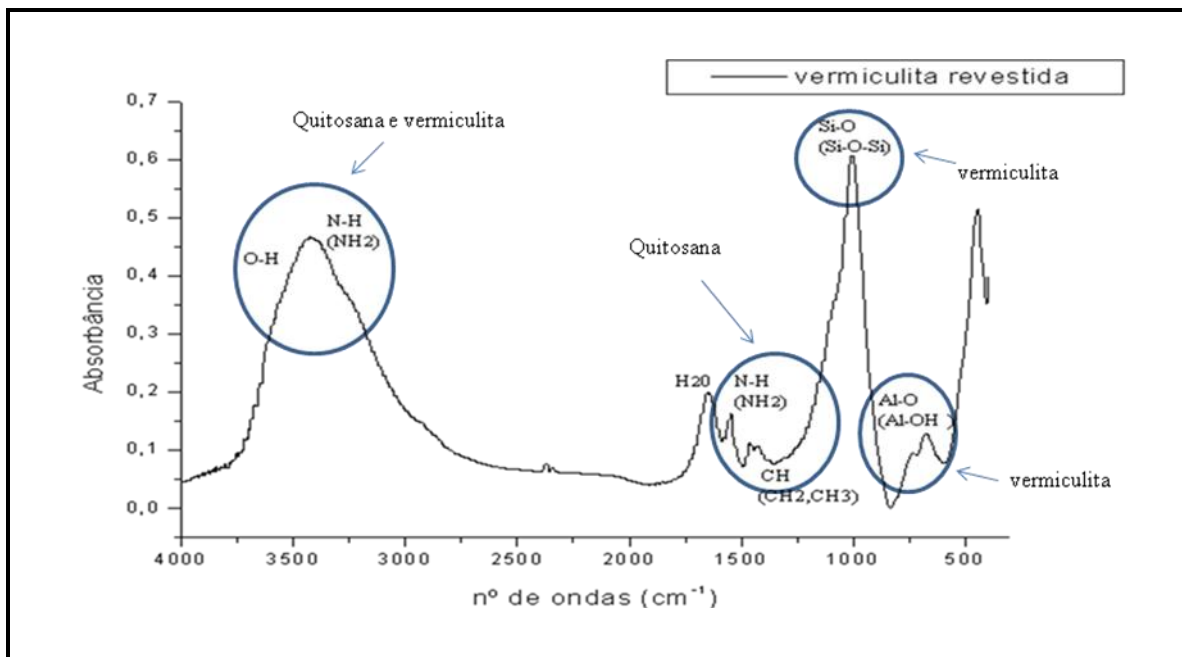


Figura 4.9 - Espectro da vermiculita expandida revestida com quitosana

4.1.3 - Análise de fluorescência de raios-X

O resultado da análise de fluorescência de raios-X da vermiculita natural expandida está demonstrado na Tabela 5.4. Segundo The Vermiculite Association (2010), o intervalo da composição química da vermiculita, são as seguintes: SiO₂ (38-46 %); Al₂O₃ (10-16 %); MgO (16-35 %); Fe₂O₃ (6-13 %); K₂O (1-6 %); CaO (1-5%); TiO₂ (1-3 %); H₂O (8-16 %); outros elementos (0,2-1,2 %). Pode-se observar através dos resultados que o material possui um alto teor de silício, alumínio, magnésio e ferro, elementos característicos de um argilomineral. Alves (2009), observou resultados semelhantes demonstrando 44,62% de SiO₂, 9,18 % de Al₂O₃, 20,44% de MgO e 5,46 % de Fe₂O₃, ao estudar a influência ácida na obtenção de híbridos orgânico-inorgânicos através da reação da vermiculita com agentes silicantes nitrogenados.

Tabela 4.5-Composição química da vermiculita natural

<i>Elemento</i>	<i>Composição observada</i> (%)	<i>Literatura</i> (%)
SiO ₂	40,97	38-46
Al ₂ O ₃	11,66	10-16
MgO	21,33	16-35
Fe ₂ O ₃	7,08	6-13
CaO	4,25	1-5
K ₂ O	2,15	1-6
TiO ₂	0,92	1-3
P ₂ O ₅	0,38	0,2-1,2
Na ₂ O	0,47	0,2-1,2
MnO	0,07	0,2-1,2

Este resultado pode está associado ao fato que a vermiculita, em geral, apresenta uma grande variação na sua composição química, mesmo dentro de uma mesma jazida ou ocorrência. Essa variação ocorre devido a diferenças na sua mineralização, alteração da mica biotita, associação com outros minerais e ao seu diferenciado grau de intemperismo (Silva, 2005).

4.1.4 - Difração de raios - X (DRX)

A análise de difração de raios-X está apresentada nas Figuras 4.10 (a) a 4.10 (f), onde demonstra que o material estudado possui uma alta pureza e cristalinidade. Os picos característicos foram identificados de acordo com a literatura em função do software X'Pert HighScore Philips Analytical, conforme demonstrado no anexo (IV).

4.1.4.1 - Análise do DRX da vermiculita natural sem tratamento

A análise de difração de raios-X da vermiculita antes do tratamento está apresentada na Figura 4.10.(a) Os picos que aparecem no difratograma mostram os minerais constituintes da vermiculita, onde se identificam quartzo, calcita, piogenita, coesita e outros compostos de ferro, onde é observado um primeiro pico em 2θ igual a $12,28^\circ$ que corresponde uma distância interlamelar de $7,20 \text{ \AA}$. Pode-se observar uma característica de uma vermiculita dioctaédrica no ângulo de $64,54^\circ$, devido apresentar uma distância interlamelar de $1,44 \text{ \AA}$. Segundo Almeida (2008), o mineral é considerado dioctaédrico se valores da distância interlamelar estiverem entre $1,49$ a $1,50 \text{ \AA}$ e trioctaédrico se os valores estiverem no intervalo de $1,51$ a $1,53 \text{ \AA}$. Na Tabela 4.6 estão listados os valores da distância interlamelar das amostras da vermiculita natural sem tratamento.

Tabela 4.6 - Análise da vermiculita expandida natural

AMOSTRA	2 Theta (2θ)	Distância interlamelar
Vermiculita sem tratamento	12,28	7,20
	18,44	4,81
	24,69	3,60
	30,24	2,95
	64,54	1,44

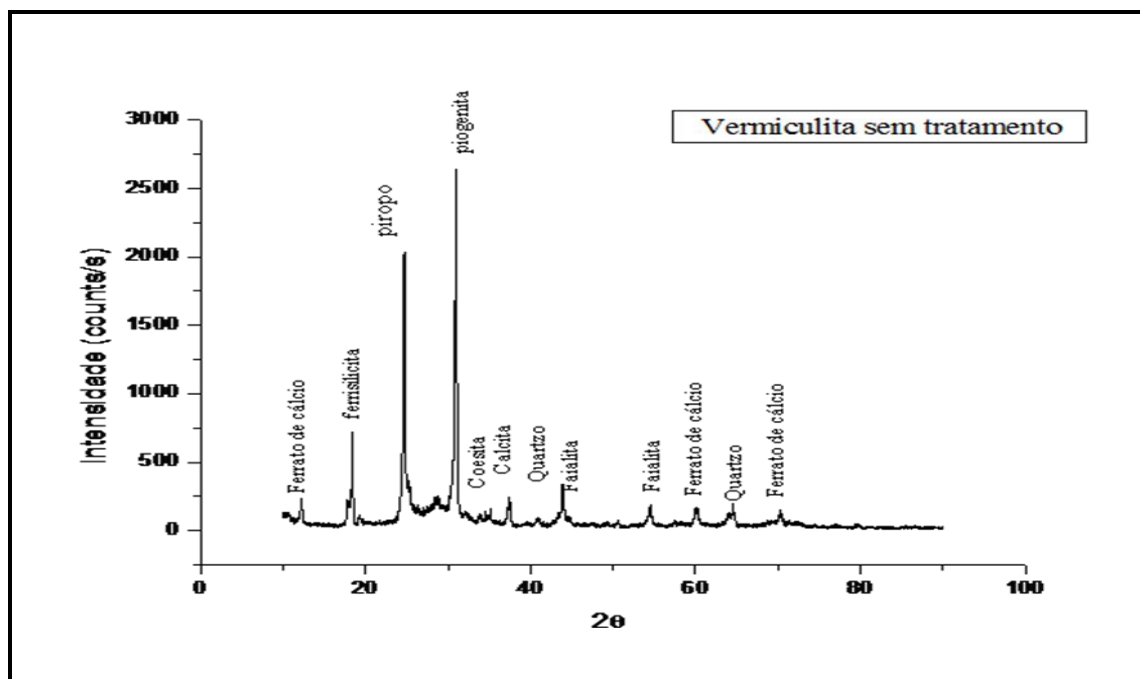


Figura 4.10 (a) - Difratograma da amostra de vermiculita natural expandida

4.1.4.2 - Análise do DRX da vermiculita natural com tratamento

A Figura 4.10 (b) mostra os resultados do DRX da vermiculita após o tratamento. Pode-se observar através da Tabela 4.7, distâncias interlamelares de 7,31, 4,82, 3,61, 2,93 e 1,44 Å. Os resultados denotam que não houve uma mudança significativa da estrutura em relação à vermiculita antes do tratamento. Estes resultados são semelhantes aos observados por Oliveira (2009), quando estudou o processo de troca iônica de cátions de chumbo, níquel, cobre e cobalto em vermiculita natural.

Tabela 4.7 - Análise da vermiculita expandida natural tratada

AMOSTRA	2 Theta (2θ)	Distância interlamelar
Vermiculita tratada	12,08	7,31
	18,39	4,82
	24,64	3,61
	30,42	2,93
	64,60	1,44

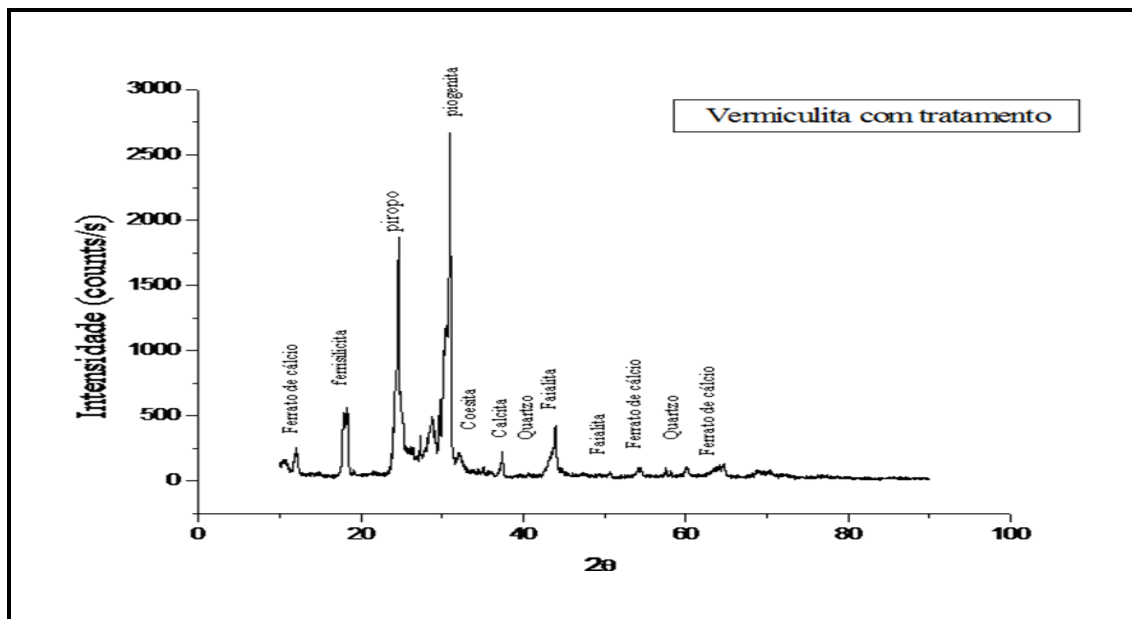


Figura 4.10 (b) – Difratoograma da amostra de vermiculita natural expandida tratada

4.1.4.3 - Análise do DRX da vermiculita revestida com quitosana

As análises de difração de raios-X da vermiculita revestida com quitosana estão apresentadas nas Figuras 4.10 (c) a 4.10 (f). Os resultados mostraram que não ocorreu uma mudança significativa na distância interlamelar da vermiculita revestida com quitosana. A vermiculita natural sem tratamento utilizada neste trabalho possui uma distância interlamelar igual 7,20Å e os difratogramas (c), (d), (e) e (f), da vermiculita revestida apresentaram, picos em 12,08 ° equivalente a uma distância interlamelar de 7,32 Å, em 12,10 ° equivalente a 7,30 Å, em 12,03 ° equivalente a 7,35 Å e em 12,02 ° equivalente 7,35 Å, respectivamente e os resultados estão na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 - Análise da vermiculita revestida com quitosana em diferentes granulometrias

Amostra	2θ (graus)	Distância interlamelar(Å)
Vermiculita Tyler 9	12,08	7,32
Vermiculita Tyler 16	12,10	7,30
Vermiculita Tyler 28	12,03	7,35
Vermiculita Tyler 48	12,02	7,35

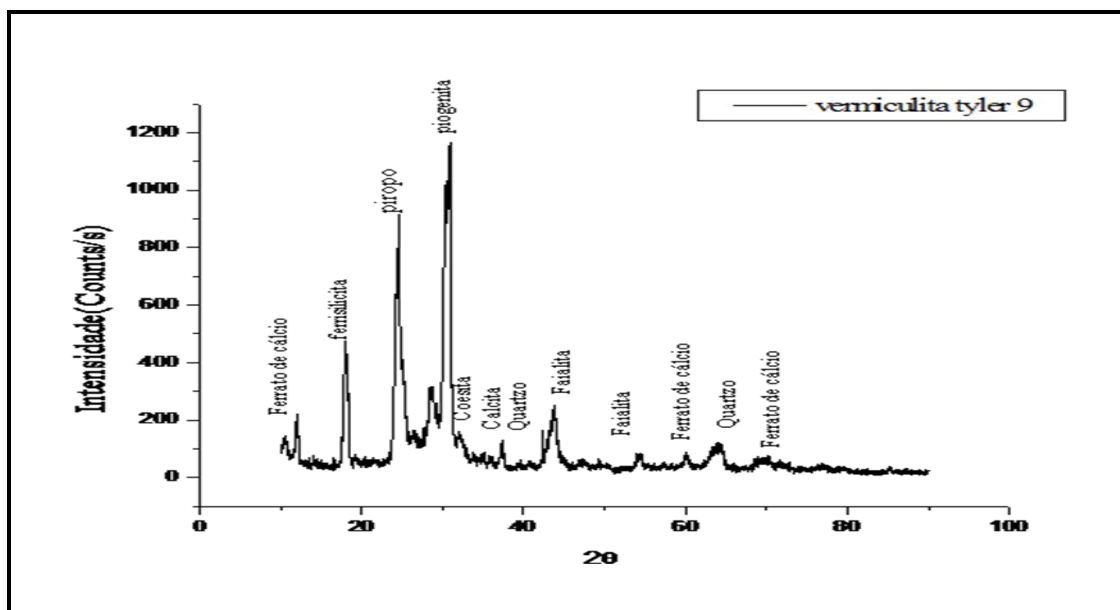


Figura 4.10 (c) - Difratograma da amostra de vermiculita revestida com quitosana Tyler 9

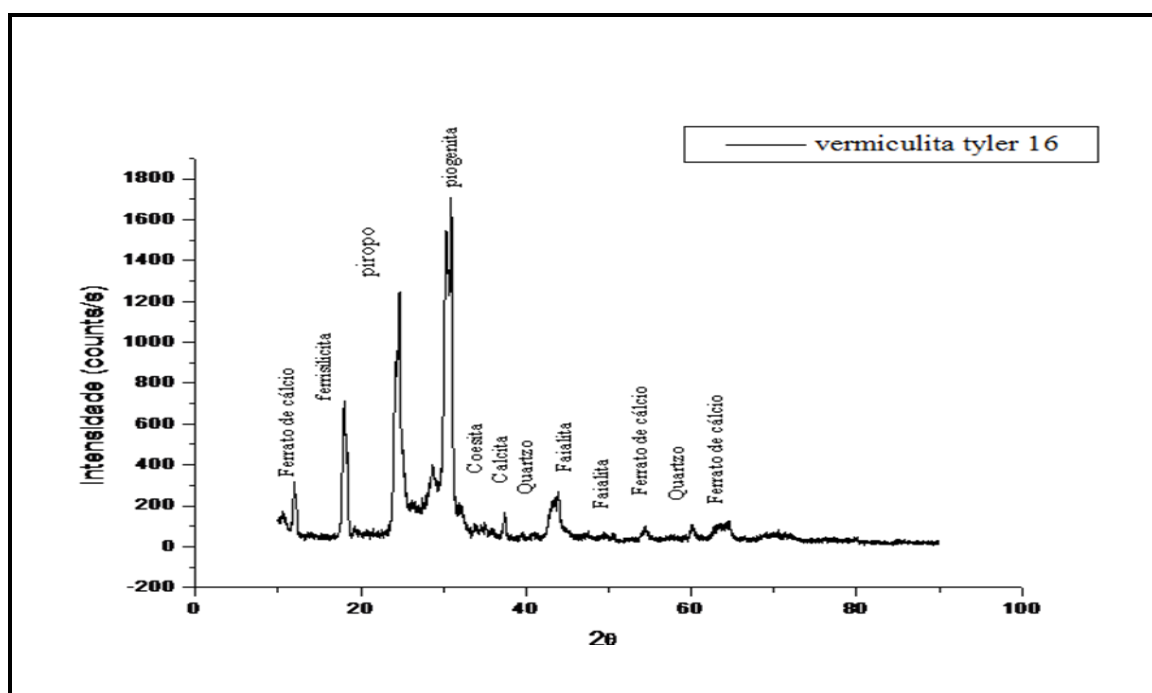


Figura 4.10 (d) - Difratograma da amostra de vermiculita revestida com quitosana Tyler 16

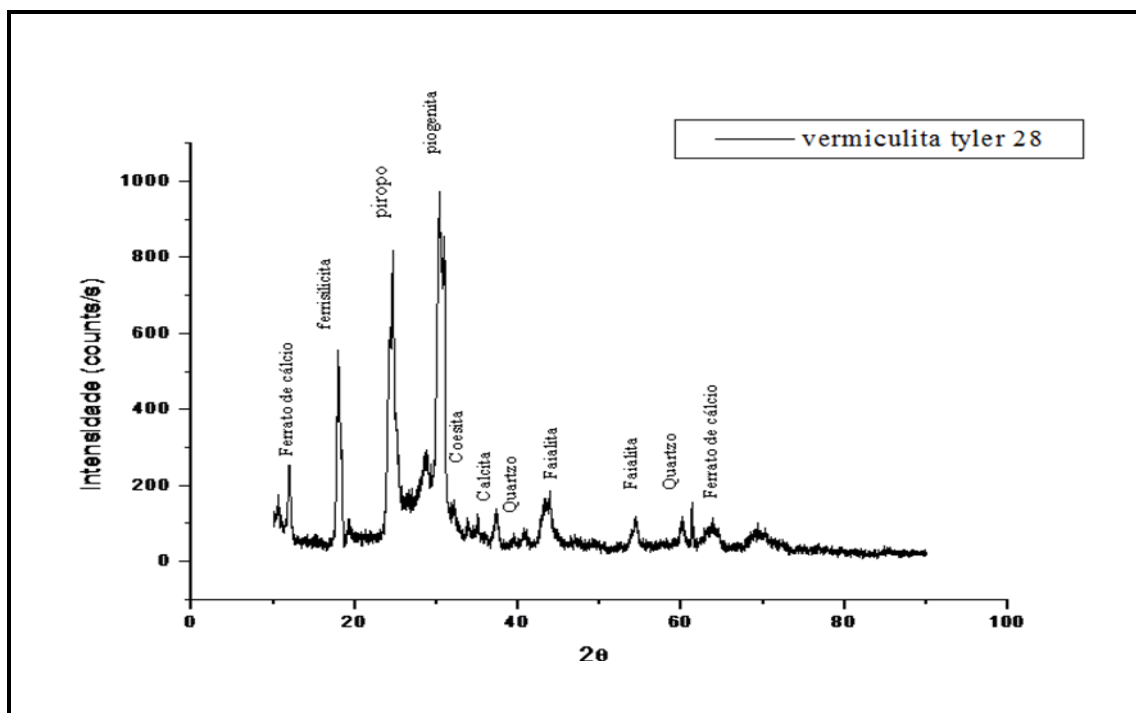


Figura 4.10 (e) - Difratoograma da amostra de vermiculita revestida com quitosana Tyler 28

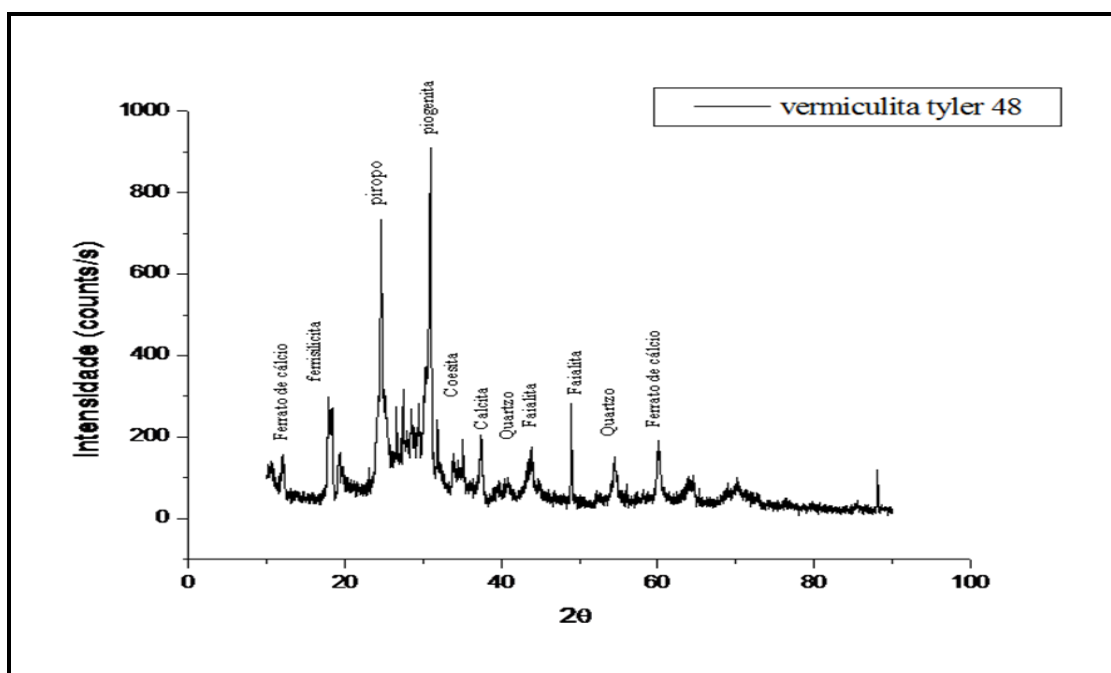


Figura 4.10 (f) - Difratoograma da amostra de vermiculita revestida com quitosana Tyler 48

4.1.5 - Análise do MEV

Nas Figuras 4.11 a-d são apresentadas as imagens obtidas pelo MEV da vermiculita natural e da vermiculita após a interação com a quitosana. Nas Figuras a-c, observa-se uma estrutura lamelar típica do mineral vermiculita, o que possibilita que outras moléculas difundam para o seu interior e incorporem em sua estrutura. Após a interação com a quitosana (Figuras b-d), os materiais apresentam uma estrutura fibrosa resultado da ligação com o polissacarídeo. Segundo Chaves *et al.* (2009), a quitosana denota um aspecto rugoso em sua estrutura. É observado que os poros da vermiculita tornaram mais densos quando ocupados pela quitosana Silveira (2006), também observou os espaçamentos interlamelares na estrutura da vermiculita, quando estudou a capacidade de adsorção do ácido oléico através de amostras de vermiculita expandida e de vermiculita hidrofibrizada para análise comparativa dos materiais como alternativa no tratamento de despejos contaminados com óleos e compostos orgânicos.

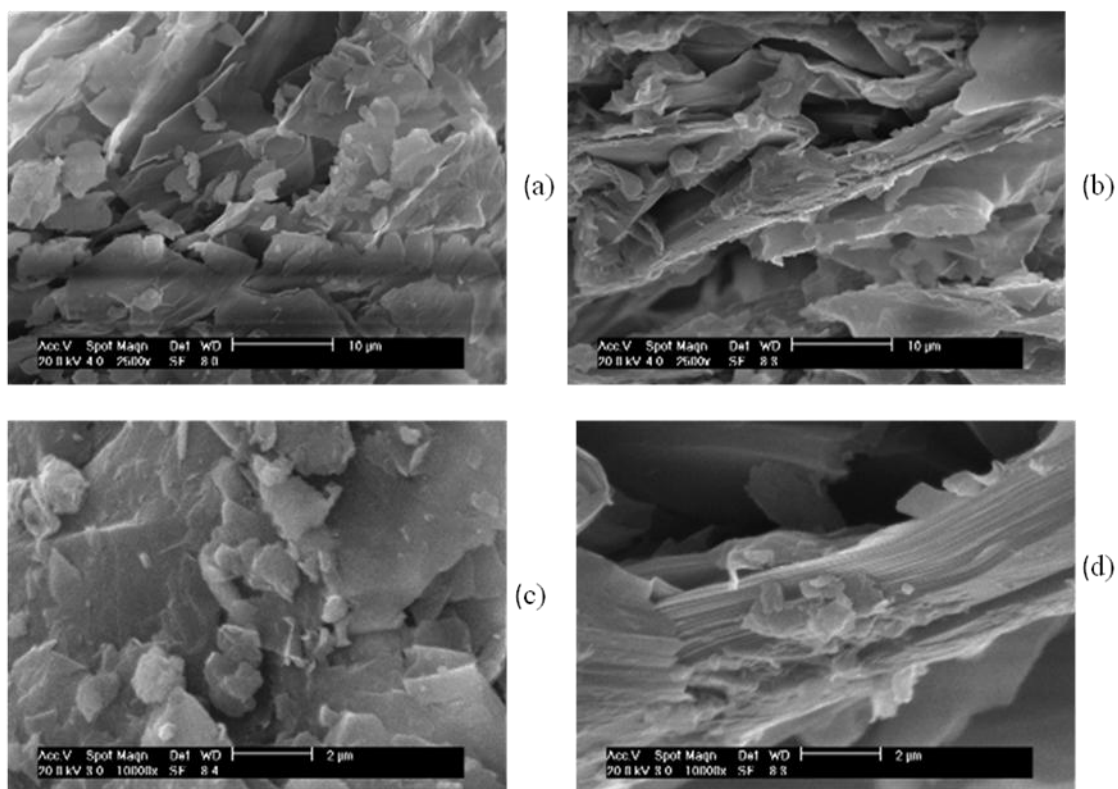


Figura 4.11 – Análise do MEV. (a) vermiculita natural 10 μm (b) vermiculita com quitosana 10 μm (c) vermiculita natural 2 μm e (d)vermiculita com quitosana 2μm

4.1.6 - Análise do BET

A Tabela 4.9 mostra os resultados da área superficial da vermiculita antes e após a modificação com a quitosana, conforme os dados obtidos do equipamento que estão no anexo (e). É observado um aumento significativo da sua área superficial em relação à vermiculita sem a modificação de 1200 %, ou seja, 12 vezes do seu tamanho inicial. Este aumento favorece o processo de adsorção, devido ao fato do aumento da quantidade de sítios ativos disponíveis para adsorver íons metálicos de chumbo. Segundo Pádua (2006), a capacidade máxima de adsorção é proporcional à área superficial dos poros acessíveis ao adsorbato. Este resultado está justificado pelo MEV através do aumento do aspecto rugoso na estrutura da vermiculita natural .

Tabela 4.9 – Área superficial da vermiculita, com e sem interação com quitosana, obtida através da Análise BET

Amostra	Diâmetro da partícula	Área superficial
	(Å)	(m ² /g)
Vermiculita sem modificação	12,9	1,8
Vermiculita revestida com quitosana	37,4	21,6

4.1.7 - Análise de umidade

Através do método de umidade descrito pelo método ASTM D 3173-85, pode-se observar que as amostras da vermiculita natural e da revestida apresentam uma característica higroscópica em sua estrutura, devido a mesma absorver facilmente água do ambiente. A vermiculita natural apresentou cerca de 6,22 % de umidade e a vermiculita revestida cerca de 7,04 %, respectivamente. A análise da umidade das amostras foram realizadas em modo de duplicata, e os valores estão demonstrados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 - Resultados obtidos da análise de umidade da vermiculita

<i>Amostras</i>	<i>Cápsula</i>	<i>P₀</i>	<i>P₁</i>	<i>C</i>	<i>% da umidade obtida</i>
Vermiculita natural	D-7	42,09	42,86	0,83	5,93
Vermiculita natural	B-8	38,18	39,11	1,01	6,84
Vermiculita revestida com quitosana	B-5	42,48	43,46	1,05	7,25
Vermiculita revestida com quitosana	D-2	39,73	40,65	0,98	6,51

4.1.8 - Análise de cinzas

Através do método de cinzas descrito por Sánchez et al. (2009), pode-se observar que as amostras da vermiculita natural e da revestida apresentam-se como materiais ricos em minerais em sua estrutura, devido as mesmas apresentarem um alto teor de cinzas. A vermiculita natural apresentou cerca de 85,3 % de cinzas e a vermiculita revestida cerca de 80,3 %, respectivamente. A análise da umidade das amostras foram realizadas em modo de duplicata, e os valores estão demonstrados na Tabela.4.11.

Tabela 4.11 - Resultados obtidos da análise de cinzas da vermiculita

<i>Amostras</i>	<i>Cápsula</i>	<i>P₀</i>	<i>P₁</i>	<i>C</i>	<i>% de cinzas obtida</i>
Vermiculita natural	D-7	42,09	42,79	0,83	85,38
Vermiculita natural	B-8	38,18	38,99	1,01	80,37
Vermiculita revestida com quitosana	B-5	42,48	43,32	1,05	80,23
Vermiculita revestida com quitosana	D-2	39,73	40,57	0,98	85,18

4.2 - Planejamento Fatorial 2^4

O planejamento fatorial 2^4 foi realizado seguindo o procedimento descrito no item 3.6. Os quatro fatores estudados com seus respectivos níveis estão apresentados na Tabela 4.12.

4.2.1 - A resposta

A resposta do planejamento fatorial 2^4 são os valores de chumbo adsorvido obtido no ensaio de remoção por cada amostra de vermiculita modificada com quitosana, de acordo com o planejamento fatorial 2^4 mencionado no item 3.6. A Tabela 4.12 mostra os 16 ensaios e suas respectivas respostas R_1 e R_2 , que correspondem aos ensaios e suas duplicatas e a média dos valores entre as duas respostas em massa em função da eficiência da adsorção (Q) expressos em mg/g, e os valores médios em porcentagem de material adsorvido em cada ensaio.

Tabela 4.12 - Resultados do planejamento completo 2^4 dos ensaios de remoção de chumbo

		Fatores						
		(-)		(+)				
1:	Concentração (mg/L)	200		2000				
2:	Temperatura (°C)	30		40				
3:	Massa da vermiculita (g)	1		1,5				
4:	Granulometria (mesh)	16		48				
Ensaios	x_1	x_2	x_3	X_4	R1	R2	Média	% Ads
1	-	-	-	-	9,57	9,51	9,54	
2	+	-	-	-	43,02	43,05	43,03	
3	-	+	-	-	9,47	9,29	9,38	

4	+	+	-	-	32,72	47,47	40,09
5	-	-	+	-	6,38	6,39	6,38
6	+	-	+	-	22,75	30,51	26,63
7	-	+	+	-	6,43	6,39	6,41
8	+	+	+	-	27,40	31,98	29,69
9	-	-	-	+	9,54	9,52	9,53
10	+	-	-	+	44,75	50,82	47,78
11	-	+	-	+	9,60	9,60	9,60
12	+	+	-	+	54,25	50,2	52,22
13	-	-	+	+	6,35	6,45	6,40
14	+	-	+	+	36,88	39,88	38,38
15	-	+	+	+	6,49	6,45	6,47
16	+	+	+	+	40,05	39,60	39,82

Os valores da média das duas repetições na Tabela 4.12, mostram que para o fator x_1 , ao variar do nível (-) para (+), do ensaio 1 para o 2, houve um aumento na resposta em função do valor Q de 9,54 para 43,03 mg/g de chumbo adsorvido no material. Esse resultado indica que a amostra de vermiculita possui uma quantidade de sítios ativos elevado para adsorver uma quantidade de íons de chumbo dez vezes maior que a concentração do nível inferior (-). Nos ensaios 9 e 10 também apresenta-se um aumento do valor de Q de 9,53 mg/g para 47,78 mg/g de metal adsorvido. Essa tendência é observada em todos os ensaios com as mesmas condições de temperatura e massa.

Os dados da média na Tabela 4.12, mostram que para o fator x_2 , quando variou o nível (-) para (+), do ensaio 1 para o 3, não ocorre um aumento significativo na média do ensaio 1 para o ensaio 3, devido ao fato que a variação do nível (-) para o nível (+) foi pequeno, ou seja, uma diferença de 10 °C. Para os outros ensaios, também se observou este comportamento.

Os dados da média na Tabela 4.12 mostram que para o fator x_3 , quando se variou o nível (-) para (+), do ensaio 1 para o 5, a resposta diminuiu de um valor de Q igual a 9,54 mg/g para 6,38 mg/g. A comparação entre os demais ensaios, também mostrou o mesmo comportamento. Este resultado está associado ao fato que como não ocorre a mudança no fator x_1 (concentração) nos ensaios 1 e 5 com o aumento da massa de 1 para 1,5 gramas, a densidade dos sítios ocupados é menor que quando utiliza-se um 1 g de amostra, denotando assim, que ainda existem sítios ativos disponíveis para adsorver o metal.

Os dados da média na Tabela 4.12 mostram que para o fator x_4 , quando se variou o nível (-) para o (+), do ensaio 1 para o 9, ocorre um aumento significativo na resposta que deve-se ao fato que o processo de adsorção é favorecido pela diminuição do tamanho da partícula, e quando passa-se da peneira de mesh 16 para 48, ocorre a diminuição do diâmetro da partícula de 1 mm para 0,300 mm. Observa-se uma quantidade máxima adsorvida do ensaio 4 para o 12, onde apresenta um aumento do valor de Q de 40,09 mg/g para 52,22 mg/g de metal adsorvido com as mesmas condições de concentração, temperatura e massa. Este resultado indica que devido a compactação do tamanho da argila, os íons de chumbo se distribuem melhor nos sítios adsorptivos disponíveis para reter o metal.

4.2.2 - Cálculo dos efeitos

Os efeitos foram calculados a partir da diferença de duas médias, onde cada uma possui metade das respostas dos experimentos. Com quatro fatores, cada média envolve 16 respostas, uma vez que ao todo são realizados 32 experimentos. A Tabela 5.12 representa os coeficientes de contrastes.

Os sinais para os níveis dos efeitos de interação são calculados a partir do produto dos sinais dos efeitos principais. Por exemplo, o sinal (-) obtido pela interação x_{13} no ensaio, é obtido pela multiplicação dos níveis (+) e (-) dos fatores x_1 e x_3 . Os quatro efeitos principais são a diferença entre a média do somatório de todas as respostas do nível superior do respectivo fator e a mesma média correspondente ao nível inferior. Esses efeitos foram

calculados multiplicando-se os dados das médias das respostas, para cada ensaio, pelo sinal do coeficiente de contraste de cada variável do ensaio correspondente (Tabela 4.12) e, em seguida, fazendo-se a soma algébrica. Para se calcular o efeito principal concentração (x_1), por exemplo, procede-se da seguinte maneira:

Inicialmente, realiza-se a multiplicação das respostas pelo sinal do correspondente ao nível.

$$G = (1/16) * (-9,54 + 43,03 - 9,38 + 40,1 - 6,38 + 26,63 - 6,41 + 29,69 - 9,53 + 47,78 - 9,6 + 52,22 - 6,4 + 38,38 - 6,47 + 39,82) = \mathbf{31,74}$$

Tabela 4.13- Matriz de coeficiente de contraste para um planejamento fatorial 2^4

Ensaios	M	x_1	x_2	x_3	x_4	x_{12}	x_{13}	x_{14}	x_{23}	X_{24}	X_{34}	x_{123}	x_{124}	X_{234}	x_{1234}
1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
2	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1
3	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	1
4	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1
5	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1
6	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
7	1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1
8	1	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1
9	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1
10	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1
11	1	-1	1	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
12	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1
13	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
14	1	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1
15	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1
16	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Observe que a ordem da multiplicação do sinal pela resposta segue a mesma seqüência de sinais dos ensaios de 1 a 16 para o fator x_1 , na Tabela 4.13, a concentração. Também podemos observar que todas as colunas de efeitos têm oito sinais positivos e oito negativos,

portanto poderemos ter duas médias, uma obtida através do somatório das oito respostas negativas e outra através das oito respostas positivas.

A obtenção dos efeitos é feita a partir de uma combinação linear de acordo com a Equação (13).

$$\frac{1}{8} \sum_{i=1}^n a_i Y_i \quad (13)$$

onde y_i é a resposta média do ensaio i . O coeficiente a_i pode assumir os valores (+) e (-). Os efeitos de interação são encontrados a partir do sinal resultante do produto dos sinais de cada fator no ensaio correspondente. Assim, para encontrar a_i na interação entre os fatores concentração (x_1), temperatura do banho (x_2) e massa do vermiculita (x_3) e granulometria no ensaio de número 2, basta fazer $(x_1).(x_2).(x_3).(x_4) = (-).(+).(-).(-) = +$, ou a interação entre x_1 e x_2 no ensaio 3, $(x_1).(x_2) = (-).(+) = -$, como mostra a Tabela 4.13. Para um planejamento fatorial 2^4 , além dos 4 efeitos principais, são determinados 11 efeitos de interação, sendo dezesseis termos, sendo o último deles a interação de quatro fatores. (Barros Neto, 2007).

4.2.3 - Determinação do erro experimental

Como as observações individuais foram realizadas em duplicata, a estimativa combinada da variância (S^2) de uma observação individual é dada pela Equação 14.

$$S^2 = \sum \frac{d_i^2}{2N} \quad (14)$$

Onde d_i é a diferença entre as duas observações correspondentes ao i -ésimo ensaio (R_1-R_2) na tabela 4.5, e N é o número total de ensaios. Substituindo-se os valores dos desvios na equação acima e fazendo $N=16$, teremos:

$$S^2 = [(0,06)^2 + (-0,03)^2 + (0,18)^2 + (-14,75)^2 + (-0,01)^2 + (-7,76)^2 + (0,04)^2 + (-4,58)^2 + (0,02)^2 + (-6,07)^2 + (0)^2 + (4,05)^2 + (-0,1)^2 + (-3)^2 + (0,04)^2 + (0,45)^2] / 32 = \mathbf{11,29}$$

Uma estimativa da variância de um efeito pode ser determinada a partir da Equação 15.

$$\delta_Y^2 = \sum a_i^2 \delta_i^2 \quad (15)$$

Onde é a variância da média das duas observações que é igual a (11,29/ 2,00), uma vez que o experimento foi feito em duplicata. O coeficiente a_i para um planejamento fatorial 2^4 é $\pm 1/16$, de forma que $a_i^2 = 1/32$, para $i = 1, 2, 3, \dots, 16$. Portanto, para calcular a estimativa da variância de um efeito, basta fazer:

$$\delta_{(efeito)}^2 = (1,00/32 + \dots + 1,00/32) \times (11,29/ 2,00)$$

$$\delta_{(efeito)}^2 = (16/32) \times (5,75/ 2,00) = \mathbf{2,82}$$

O erro padrão é a raiz quadrada do resultado da variância e tem como valor **1,68**. O erro padrão para a média global é a metade do valor obtido do erro padrão para os efeitos e tem como valor **0,84**. Para ressaltar os resultados obtidos no item 4.2.1, foi realizado o cálculo para determinação dos efeitos importantes, onde multiplicou-se o valor do t de Student pelo erro padrão para 95% de confiança e 16 graus de liberdade (2,1), de forma que cada ensaio apresenta um grau de liberdade por ter sido realizado em duplicata. O valor obtido pelo produto do t de Student pelo erro padrão indica a significância dos dados em função dos efeitos e suas interações. Neste caso foram considerados como significativos todos efeitos que apresentaram valores superiores a 3,53. A Tabela 4.14 mostra os resultados obtidos para os efeitos principais e suas interações.

Tabela 4.14 - Valores dos efeitos principais e de interação dos 4 fatores realizados dos ensaios de remoção de chumbo

Média global	23,84± 0,84		
Efeitos principais			
Concentração (x_1)	31,75± 1,68		
Temperatura (x_2)	0,75 ± 1,68		
Massa da vermiculita (x_3)	-7,62 ± 1,68		
Granulometria (x_4)	4,88 ±1,68		
Interações de segunda ordem			
x_{12}	0,75± 1,68	X_{13}	4,53± 1,68
x_{14}	4,81± 1,68	x_{23}	0,40± 1,68
x_{24}	0,75 ± 1,68	x_{34}	0,61± 1,68
Interação de terceira ordem			
x_{123}			
x_{134}			
Interação de quarta ordem			
	0,35 ± 1,67	X_{124}	0,64 ±1,67
X_{1234} -1,10	0,69 ± 1,67	X_{234}	-1,15±1,67

4.2.4 - Significância estatística dos resultados

Para observar se os resultados obtidos no planejamento fatorial 2^4 em função dos efeitos e suas interações, foram significativos estatisticamente, utilizou-se do recurso do programa Statistica 6.0 para plotagem dos dados obtidos experimentalmente em função do gráfico normal dos efeitos e de Pareto.

4.2.4.1 - Gráfico normal dos efeitos e de Pareto

O gráfico normal dos efeitos para os ensaios com vermiculita revestida com quitosana (Figura 4.12) foi obtido através dos resultados da Tabela 4.12. Segundo Barros Neto (2007), pode-se considerar que os fatores principais e interações que situam-se no ponto zero das abscissas representam uma população normal de média zero, ou seja, são efeitos sem nenhum significado físico e como efeito significativo os pontos que estiverem mais afastados da região central, seja para a direita ou para a esquerda.

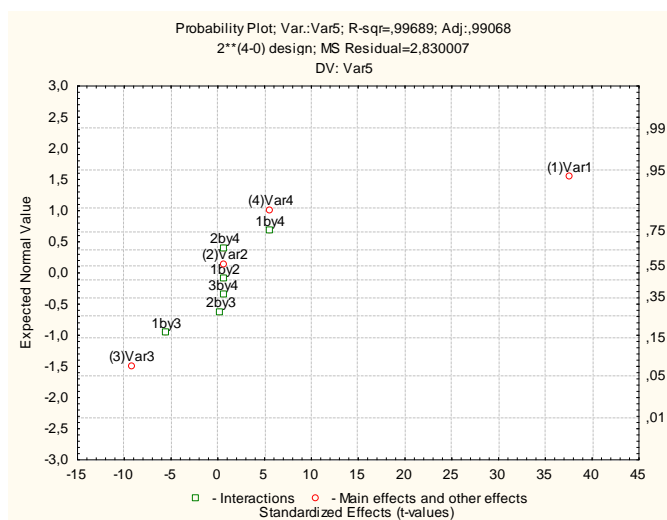


Figura 4.12- Gráfico normal dos efeitos em função da vermiculita revestida

Neste gráfico observa-se que a concentração (1) é o efeito mais significativo, já que apresenta um maior afastamento da região central, seguido dos fatores de massa e granulometria (3 e 4, respectivamente) e de suas interações x_{14} e x_{13} .

Os resultados obtidos também foram interpretados através do gráfico de Pareto. Pode-se dizer que os efeitos ou suas interações são significativos se ultrapassarem a linha tracejada, ou seja, a região de probabilidade de significância (p-valor). Foi observado através de uma significância estatística de 95 % de confiança que os fatores x_1 , x_3 e x_4 e suas interações x_{13} e x_{14} foram significativos no planejamento fatorial 2^4 . Os valores apresentados no gráfico representam valores dos efeitos acrescidos de 5% devido à margem de significância estatística do efeito, conforme demonstrado na Figura 4.13.

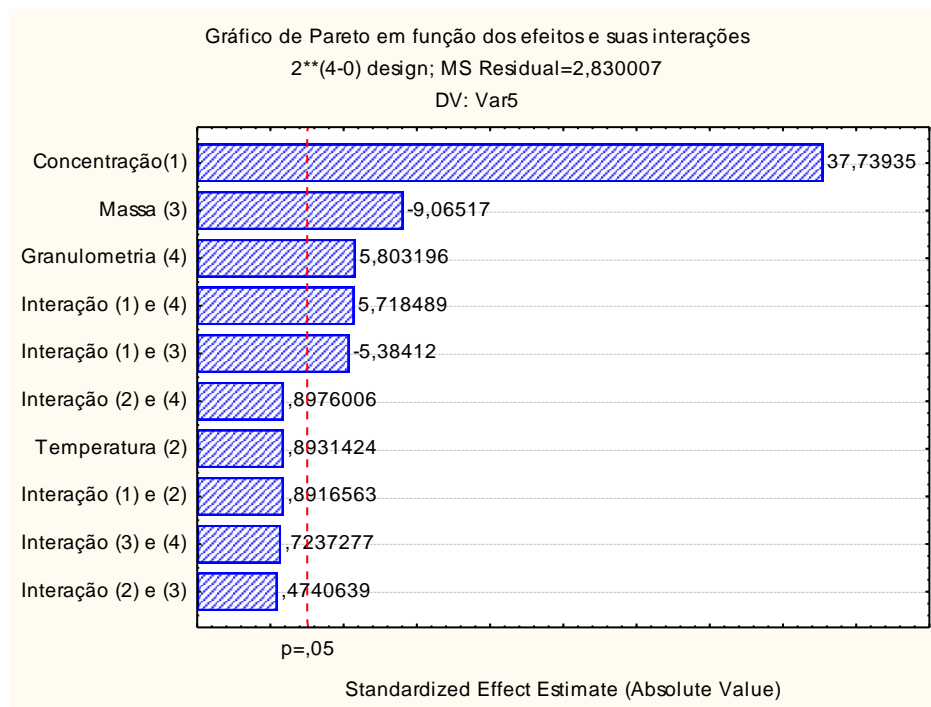


Figura 4.13 - Gráfico de Pareto para análise do planejamento fatorial 2^4 para vermiculita revestida com quitosana

4.2.5 - Visão geométrica dos resultados

Um planejamento fatorial também pode ser representado por uma forma geométrica. Quando analisar-se os ensaios de um planejamento 2^3 , os dados são apresentados na forma de um cubo, conforme a Figura 4.14 (a). No caso de um planejamento completo 2^4 , os dados são representados através de uma forma tridimensional de um cubo duplo, ou seja, será colocado

os valores do fator x_4 em conjunto com vértices dos fatores x_1 , x_2 e x_3 devido ao fato que a matriz de contraste entre estes fatores são idênticos diferenciando somente o quarto fator, conforme demonstrado na Tabela 4.12. Pode-se observar, por exemplo, que a diferença entre o ensaio 1 para o ensaio 9, é somente na sua granulometria, já que, os referidos ensaios ocorrem nas mesmas condições de concentração, temperatura e massa. Neste caso os 16 ensaios podem ser representados adequadamente nos vértices do cubo como mostra a Figura 4.14 (a) e (b).

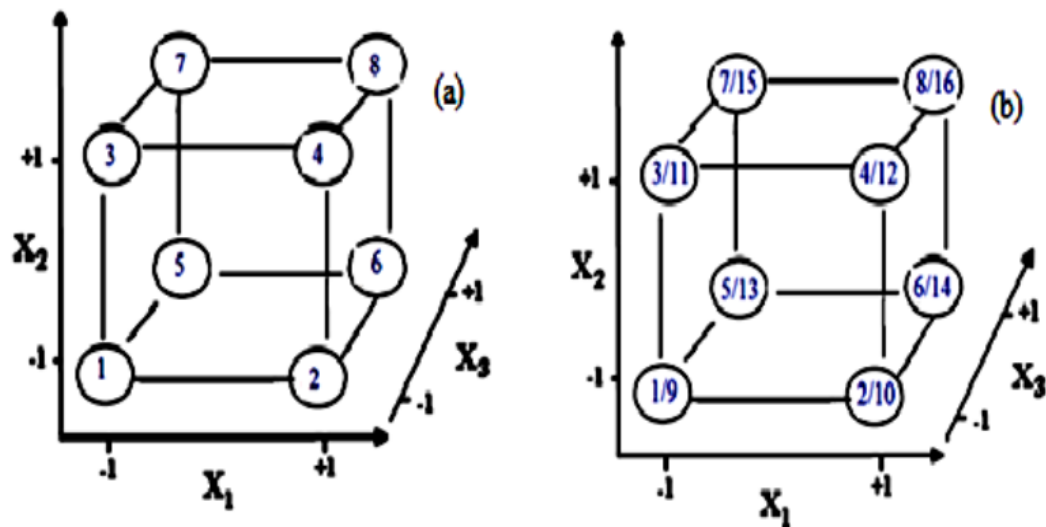


Figura 4.14 – visão geométrica dos resultados do planejamento fatorial 2^3 (a) e do fatorial 2^4 (b)

Para uma melhor visualização exemplifica-se para a concentração que os vértices 1-9, 3-11, 5-13 e 7-15 (face esquerda do cubo) estão relacionados aos níveis inferiores, seguindo o mesmo raciocínio os vértices 2-10, 4-12, 6-14 e 8-16 (face direita do cubo) para os níveis superiores. As respostas correspondentes aos níveis (-) do fator x_2 são expostas na face inferior do cubo, enquanto que para os níveis (+) são expostos na face superior. Para o fator x_3 , os níveis (-) e (+) são expostos nas faces frontal e traseira do cubo, respectivamente. Pode-se verificar através da figura que quando comparado as respostas da face esquerda com as da face esquerda,direita que o efeito do fator x_1 (concentração) é positivo, já que as somas de todas as respostas da face direita são superiores a correspondente da face esquerda. Quando comparado os vértices da face inferior do cubo com as da face superior, observa-se um

pequeno valor positivo para o efeito do fator x_2 (temperatura). O efeito negativo do fator x_3 é ainda mais fácil de ser visualizado, pois todas as respostas da face inferior (nível -) do cubo são superiores à sua correspondente da face superior (nível +). Em função do fator x_4 , pode-se observar que os valores são positivos quando comparado as médias observadas nas mesmas condições de concentração, temperatura ou massa. Por exemplo, em função do ensaio 4 e 12 (vértice da face superior do cubo) mostrado na Figura 4.15, observa-se valores médios de 40,095 e 52,225 respectivamente. Onde a razão entre o nível (-) e o nível (+) é 12,13 mg/g.

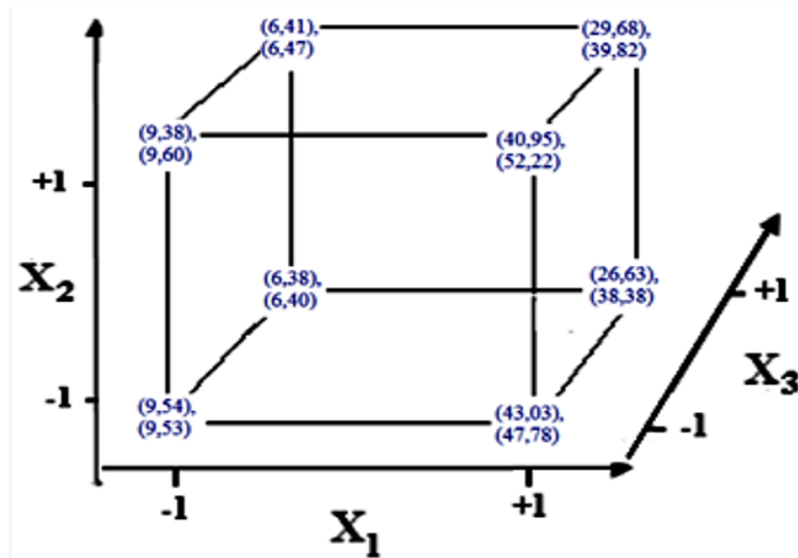


Figura 4.15 – Visão geométrica dos resultados obtidos no planejamento 2^3 completo

4.3 - Ensaio de adsorção

4.3.1 - Efeito da capacidade de remoção de íons de chumbo com a vermiculita revestida com quitosana, vermiculita natural e quitosana em pó.

Os resultados dos ensaios de adsorção realizados através do planejamento 2^3 foram demonstrados em função da capacidade de remoção (Q), expressos em mg/g e de forma percentual do material adsorvido da solução, onde observou-se que o material revestido denota uma melhor remoção dos íons de chumbo do que a vermiculita natural. Este resultado

pode está associado ao fato que a quitosana também apresenta-se como um bom adsorvente para íons de chumbo presentes em solução, conforme mostrado na Tabela 4.15. Pode-se observar uma quantidade adsorvida de 82,95 % para altas concentrações de chumbo através da vermiculita revestida com quitosana.

Tabela 4.15 - valores obtidos através do planejamento completo 2^3 para ensaios com a quitosana, a vermiculita natural e vermiculita revestida com quitosana.

Ensaio	Quitosana		Vermiculita natural		Vermiculita revestida com quitosana	
	Q ₁ (mg/g)	%ADS	Q ₂ (mg/g)	%ADS	Q ₃ (mg/g)	%ADS
1	9,95	99,50	9,66	96,60	9,47	94,75
2	57,80	57,80	64,00	64,00	67,35	67,35
3	9,22	92,25	9,57	95,70	9,42	94,25
4	66,85	66,85	70,00	70,00	97,05	97,05
5	6,67	100,00	6,36	95,40	6,23	93,50
6	64,27	96,40	48,08	72,10	64,97	97,45
7	6,48	97,25	6,41	96,20	6,67	100,00
8	49,07	73,60	51,60	77,40	55,30	82,95

Os valores obtidos experimentalmente também foram avaliados em função dos efeitos de x_1 (concentração), x_2 (temperatura) e x_3 (massa). Onde denota-se com um comportamento idêntico ao observado no planejamento 2^4 , conforme demonstrado nas Figuras 4.16 (a), 4.16 (b) e 4.16 (c).

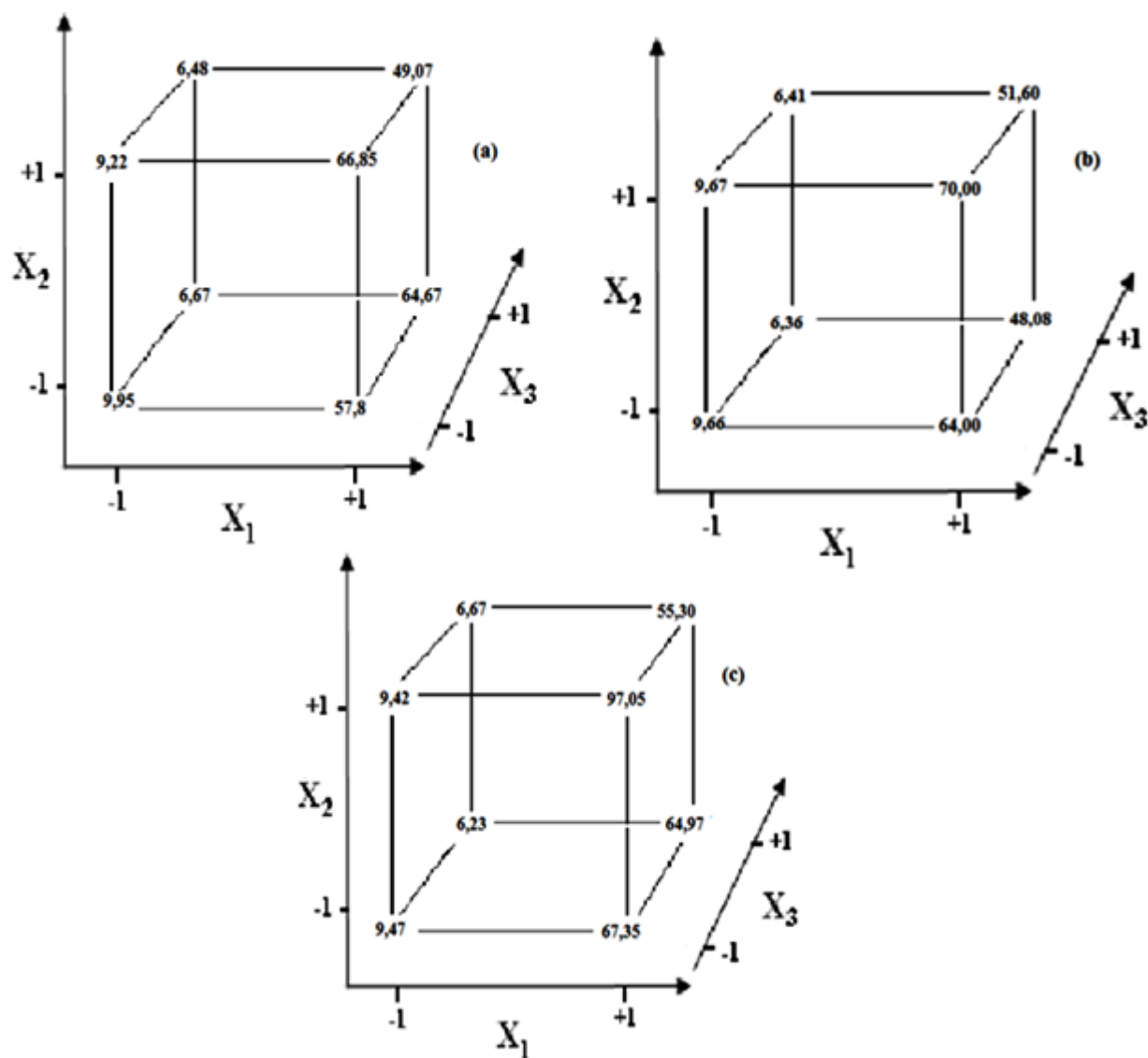


Figura 4.16 - Visão geométrica dos resultados dos ensaios do estudo comparativo com a quitosana, a vermiculita natural e a vermiculita revestida com quitosana

4.3.2 - Ensaios com variação da concentração

Os resultados do estudo do efeito da concentração inicial de chumbo (II) sobre a adsorção estão representados na Tabela 4.16 e na Figura 4.17, mostra-se o gráfico da isoterma de adsorção correspondente.

Tabela 4.16 - Dados obtidos nos ensaios em função da concentração

C_i (mg/L)	C_e (mg/L)	Q_e (mg/g)	%Ads
21,8	1,58	0,63	92,65
72,9	9,84	2,10	86,51
178,3	24,80	5,12	86,07
983,3	205,80	25,92	79,07

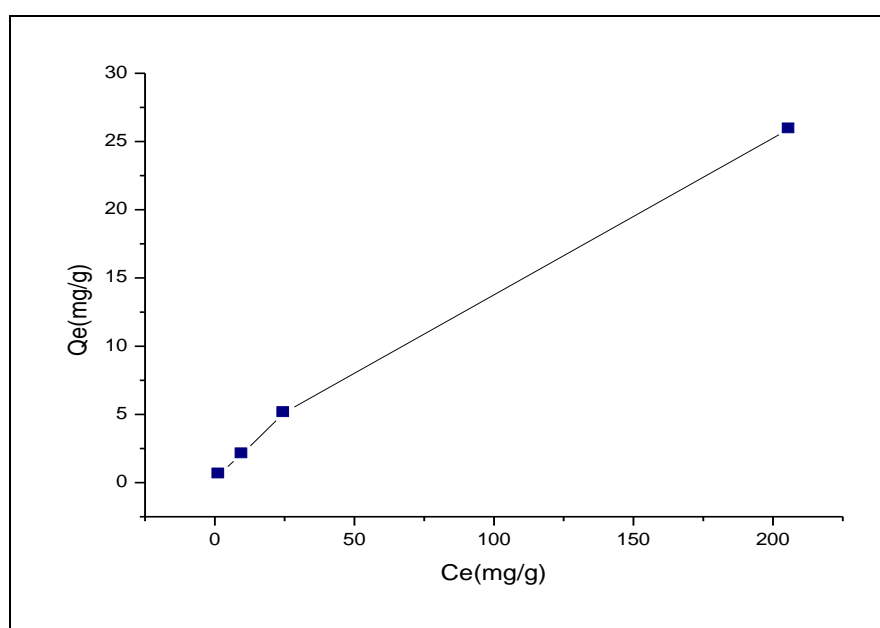


Figura 4.17 - Isoterma de adsorção de vermiculita revestida com quitosana

Os resultados obtidos demonstram que a isoterma de adsorção de chumbo (II) pela vermiculita revestida com quitosana possui uma alta afinidade entre o adsorbato e adsorvente, onde é observado após os ensaios de adsorção que ocorre um aumento proporcional da capacidade de remoção (Q_e) em função do aumento da concentração nos ensaios.

A porcentagem de adsorção em função da concentração inicial está demonstrada na Figura 4.18. Pode-se observar que a porcentagem do material adsorvido diminui com o aumento da concentração inicial. Este resultado está associado ao fato que a quantidade dos sítios ativos disponíveis do material tende a diminuir devido ao aumento dos íons na interface líquido- sólido.

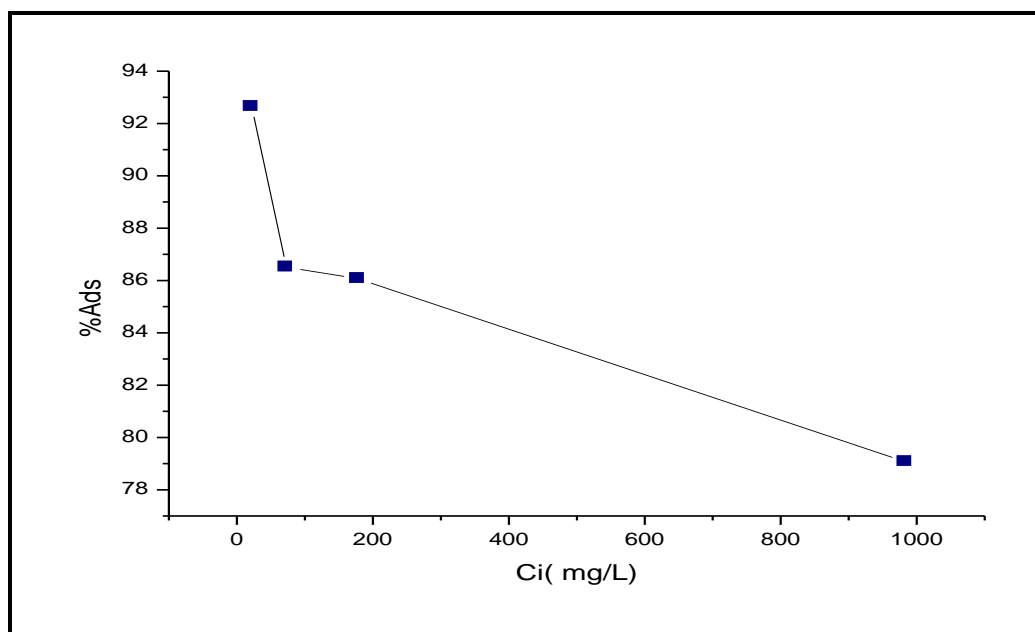


Figura 4.18- Relação de adsorção em função concentração em equilíbrio

As Figuras 4.19 e 4.20 e a Tabela 4.17 mostram os resultados obtidos em função da concentração, usando as Equações (4) e (7) para os ensaios com o íon chumbo. Foi observado através da comparação dos valores de correlação linear que o processo de adsorção foi melhor descrito pelo modelo de isoterma de Freundlich.

Tabela 4.17 - Parâmetros das constantes de Langmuir e Freundlich

<i>Langmuir</i>	<i>Freundlich</i>
$R^2=0,9127$	$R^2 =0,9998$
$K_L= 47,61$	$K_F = 3,187$
$Q_m= 177,44$	$n= 0,774$

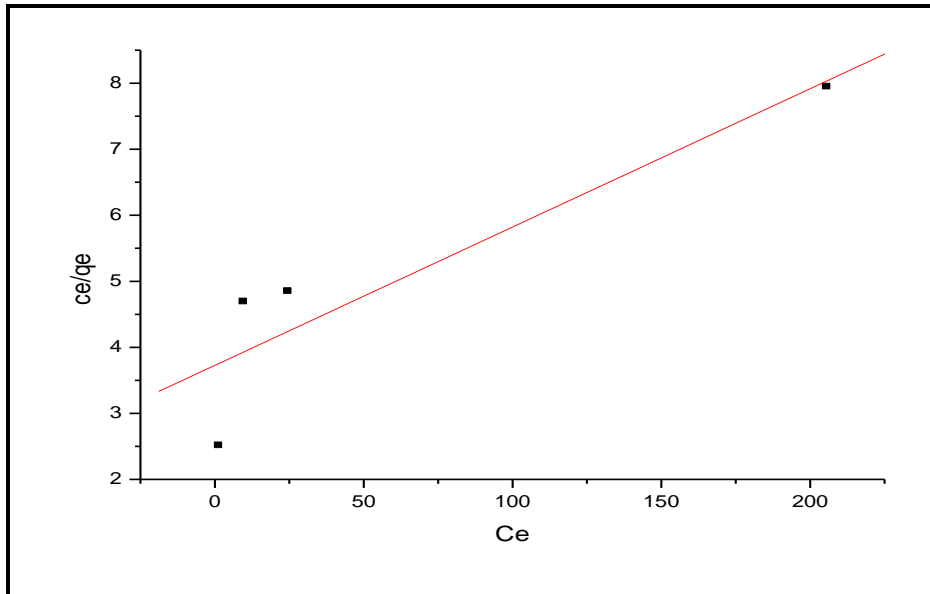


Figura 4.19 – Isoterma de Langmuir em função da concentração

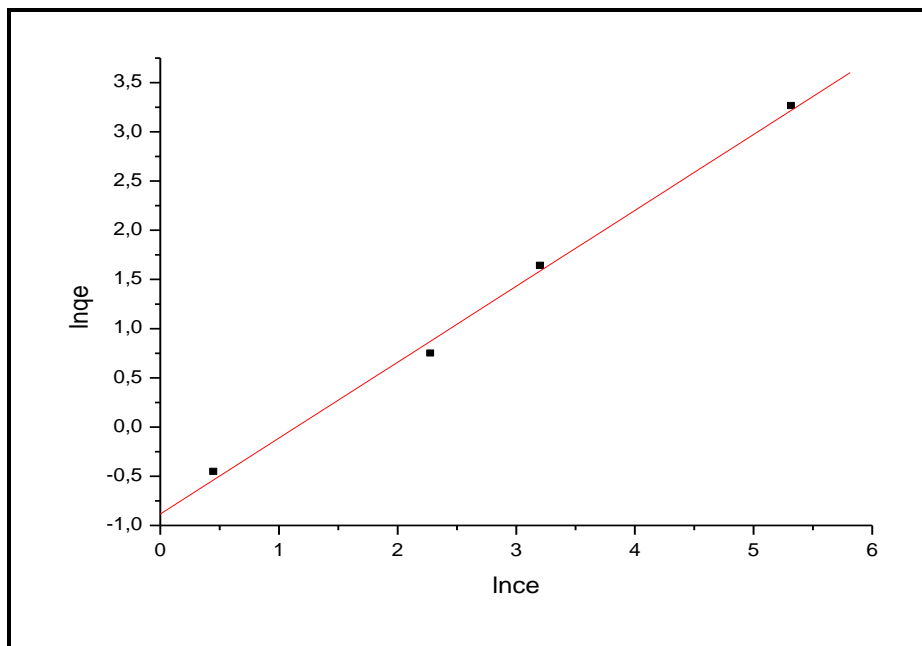


Figura 4.20 – Isoterma de Freundlich em função da concentração

4.3.3 - Ensaio de adsorção em função do tempo

Os dados da curva cinética de adsorção de chumbo (II) pela vermiculita revestida com quitosana estão demonstrados na Tabela 4.18 e na Figura 4.21.

Tabela 4.18 - Ensaio de adsorção em função do tempo

Ensaio (Tempo)	Ce(mg/L)	Q _e (mg/g)	%Ads
1	352,50	17,25	59,48
3	251,25	20,62	71,12
10	183,75	22,87	78,88
20	153,75	23,87	82,33
30	142,50	24,25	83,62
40	138,75	24,37	84,05
50	120,00	25,00	86,21
60	97,50	25,75	88,79
70	97,50	25,75	88,79
90	92,50	25,92	89,37

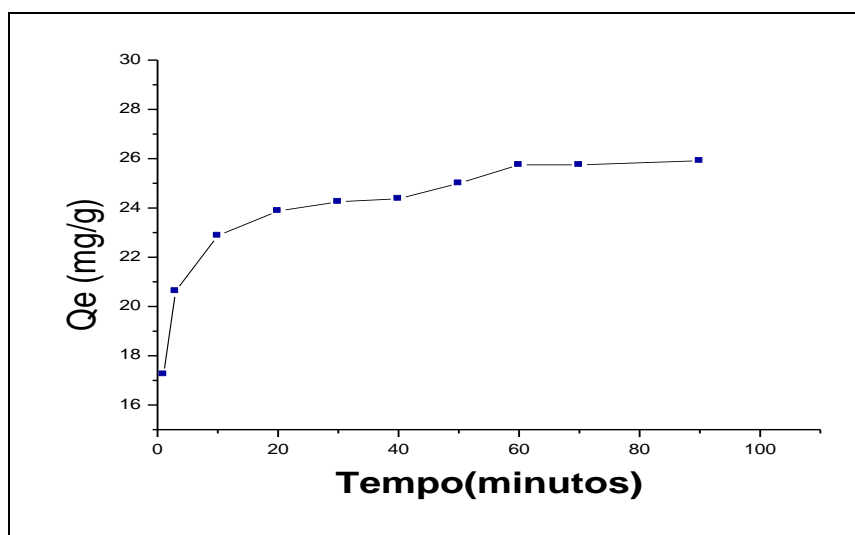


Figura 4.21 - Curva cinética de adsorção de chumbo em vermiculita revestida com quitosana

Observa-se que a adsorção de chumbo (II) pela vermiculita revestida com quitosana aumenta com o tempo de contato e o equilíbrio de adsorção é alcançado após 60 minutos de contato da solução de chumbo com o adsorvente. A porcentagem do material adsorvido em função do tempo está demonstrada na Figura 4.22.

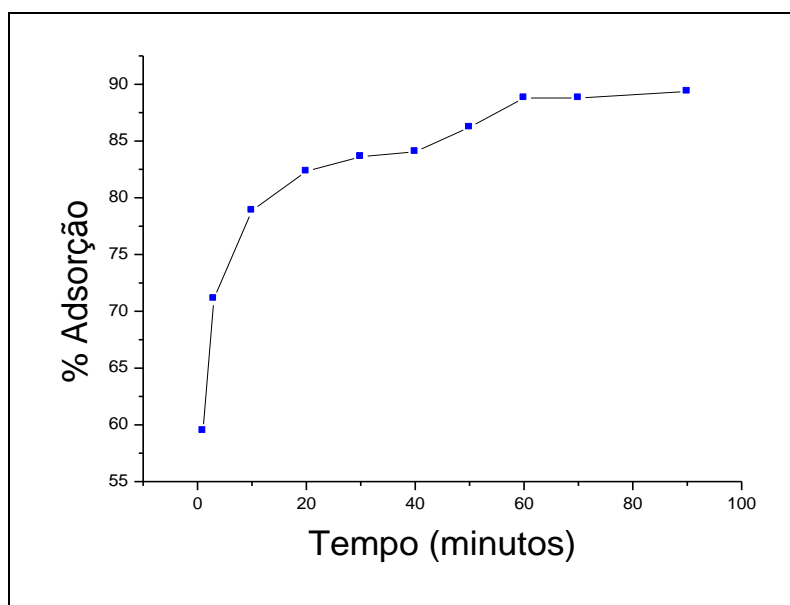


Figura 4.22 - Eficiência de adsorção em função do tempo para a vermiculita revestida com quitosana

4.3.4 - Modelos cinéticos

Para realizar a análise dos dados experimentais em função dos modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem de Lagergren e pelo modelo de pseudo segunda-ordem na forma linear foi necessário a obtenção dos parâmetros cinéticos $\ln(q_1 - q_t)$ e t/Q_e , conforme demonstrado na Tabela 4.19 .

Tabela 4.19 - Dados experimentais dos parâmetros cinéticos para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo- segunda ordem.

Tempo(minutos)	Ln(q1-qt)	t/Q _e
1	0,929419	0,057971
3	0,709694	0,048485
10	0,458638	0,043716
20	0,273001	0,041885
30	0,176091	0,041237
40	0,138303	0,041026
50	-0,12494	0,04
60	-	0,038835
70	-	0,038835
90	-	0,038585

Através dos resultados demonstrados na Tabela 4.20, pode-se observar que os dados experimentais se ajustam melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem, devido apresentar um valor do coeficiente de correlação (R^2) maior do que o modelo de pseudo-primeira ordem e o valor de $Q_{e \text{ máx}}$ é próximo do valor obtido experimentalmente. O comportamento da cinética pseudo-segunda ordem indica que o tipo mecanismo principal que controla a adsorção é a reação química (Ho & Mckay, 1999). Wu *et al.*, (2001), observaram este comportamento cinético pseudo-segunda ordem quando estudaram as taxas de adsorção de três corantes reativos (RR 222, RY145 e RB 222) e de cobre na água através da quitosana através dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula. Os modelos cinéticos estão representados nas Figuras 4.23 e 4.24 .

Tabela 4.20 - Constantes cinéticas e coeficientes de correlação dos modelos pseudo-primeira e segunda ordem

<i>Modelo cinético</i>	<i>Coefficiente de correlação (R^2)</i>	<i>Q_e (mg/g)</i>	<i>Constante cinética (K)</i>
1ª ordem	0,949	5,841	0,041
2ª ordem	0,999	26,310	0,024

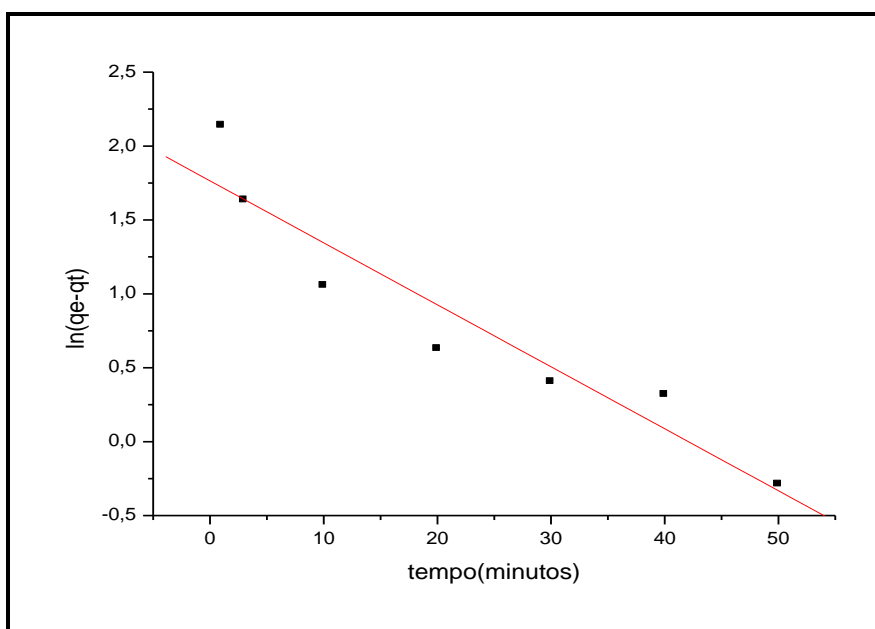


Figura 4.23-Modelo cinético pseudo-primeira ordem para os ensaios com a vermiculita revestida com quitosana

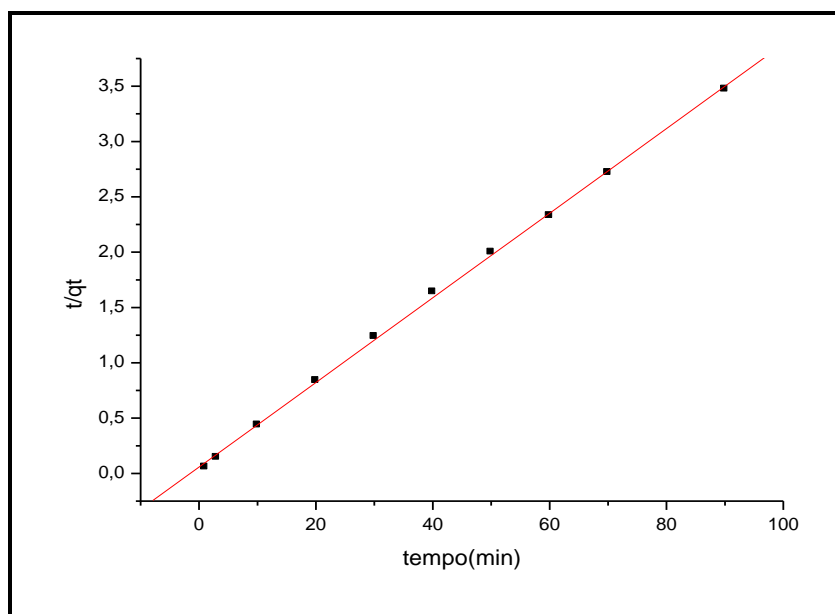


Figura 4.24 - Modelo cinético pseudo-segunda ordem para os ensaios com a vermiculita revestida com quitosana

4.3.5 - Ensaios de adsorção em função da temperatura

Os resultados do estudo do efeito da concentração inicial de chumbo (II) sobre a adsorção estão representados na Tabela 4.21 e na Figura 4.25, mostra-se o gráfico da isoterma de adsorção correspondente.

Tabela 4.21 - Ensaios de adsorção em função da temperatura

Temperatura (°C)	C_i (mg/L)	C_e (mg/L)	Q_e (mg/L)	%Ads
20	1000	137,50	28,77	86,25
30	1000	175,00	26,13	82,50
40	1000	166,00	28,33	83,40
50	1000	154,00	27,53	84,60
60	1000	113,50	29,40	88,65

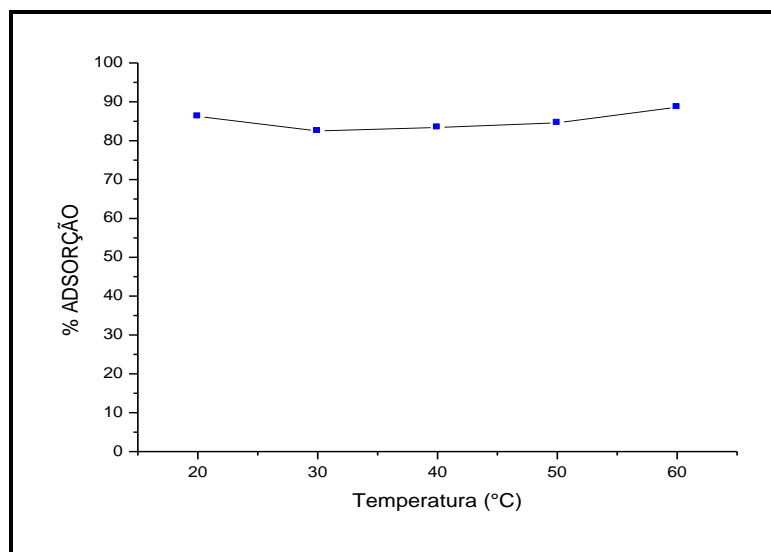


Figura 4.25 - Eficiência de adsorção em função da temperatura para a vermiculita revestida com quitosana

Observa-se através do gráfico que ocorreu inicialmente uma remoção de cerca de 86 % do metal estudado, devido ao fato que o processo de adsorção é favorecido pela diminuição da temperatura. Logo em seguida, no intervalo de temperatura de 30 a 50 °C observa-se um decréscimo da adsorção em relação ao ensaio de 20 °C, no entanto, nota-se que a eficiência de adsorção foi aumentando proporcionalmente com a temperatura chegando a 88,85 % de remoção a temperatura de 60° C. Este resultado pode está relacionado ao fato que como se trata de uma isoterma de Freundlich (item 4.3.2), a adsorção ocorre em multicamadas, tendo assim, uma diferença na energia de ativação das interfaces líquido- sólido.

Capítulo 5

Conclusões

5. Conclusões

Nesse trabalho de estudo do melhoramento do processo de adsorção através do recobrimento da vermiculita com quitosana, para a remoção de íons de chumbo (II) em solução de um efluente sintético, foram realizadas caracterizações analíticas do material em estudo, onde se pode concluir que:

As modificações das propriedades físico-químicas empreendidas no material ocorreram de forma efetiva, onde foi demonstrado com o aumento da sua área superficial de 1,8 para 21, 6156 m²/g, favorecendo a sua aplicação no processo de adsorção.

Os dados de DRX não demonstraram uma mudança significativa na cristalinidade da vermiculita revestida com quitosana em comparação a vermiculita natural.

Os dados de espectrofotometria de infravermelho denotam a presença da quitosana na superfície da vermiculita, já que, são observadas bandas de absorção características do material orgânico, tais como, deformação angular simétrica ao plano de N-H na região de 1550,54 cm⁻¹ e também o aumento da intensidade da banda de absorção na região de 3423 cm⁻¹ atribuída à deformação axial de O-H de associação polimérica e a presença do grupamento N-H.

Os resultados do MEV comprovam a presença da quitosana na vermiculita, haja vista que material se apresenta com um aspecto fibroso na sua estrutura.

As análises termogravimétricas e de umidade demonstram que o material possui água interlamelar em sua estrutura de cerca de 7 %. Este resultado está associado à perda de massa do material estudado quando submetido a ensaios em altas temperaturas.

Em relação aos ensaios de adsorção realizados pode-se concluir que:

Em função dos ensaios de adsorção realizados inicialmente através de um planejamento 2⁴, pode-se observar que os fatores de concentração (x_1), massa do adsorvente (x_3) e sua granulometria (x_4) foram significativos estatisticamente.

Os resultados dos ensaios mostram que o equilíbrio de adsorção é alcançado após 60 minutos de contato de adsorbato com o adsorvente em solução de chumbo com concentração de 1000mg /L a temperatura ambiente (30 °C), onde os dados das isotermas seguem o modelo de Freundlich.

A isoterma de adsorção de íons de chumbo (II) pela vermiculita revestida com quitosana segue a cinética de pseudo segunda -ordem com $k_2 = 0,024 \text{ g. mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, onde foi observado que valor de $Q_{\text{emáx}}$ teórico (26,6mg g^{-1}) foi bem próximo do alcançado experimentalmente (25,75 mg g^{-1}).

Com relação aos resultados, em função da temperatura, não ocorreu uma mudança significativa quanto à capacidade adsortiva do material, onde se obteve uma média de adsorção de 85% do material retido na vermiculita revestida com quitosana.

Os resultados demonstram que a vermiculita revestida com quitosana possui maior eficiência na remoção dos íons de chumbo em relação à vermiculita natural, com remoção média de 88,4% para chumbo em concentrações na faixa de 20-200 mg/L e de 74,2 % para concentrações próximos de 1000 mg /L e apresentando a máxima de adsorção de 97,05 %, do material adsorvido nos ensaios realizados através do planejamento experimental 2³.

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que o material utilizado pode ser utilizado em sistemas de tratamento de efluentes como fonte adsorvente de íons metálicos devido a sua alta capacidade de adsorção.

Referências bibliográficas

Referências bibliográficas

ABOLLINO, O. et al. The efficiency of vermiculite as Natural sorbent for heavy metals. Application to contaminated soil. *Water Air Pollut*, v.181, p.149-160, 2007.

ADAMSON, A.W. *Physical chemistry of Surfaces*. New York: John Wiley Sons, 1997.

AGUIAR, M.R.M.P.; NOVAES, A.C. Remoção de metais pesados de efluentes por aluminossilicatos. *Química Nova*, v.25, n.6, p.1145-1154, 2002.

ALBERS, et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. *Cerâmica*, v.48, n. 305, p..34-37, 2002.

ALMEIDA, R.K.S. *Híbridos inorgânico-orgânicos de vermiculita e aminas alifáticas cíclicas e acíclicas – adsorção e calorimetria*. 2008. 87f. Dissertação (Mestrado em química)-Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Departamento de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

ALVES, A.C.M. *Avaliação do tratamento de efluentes líquidos contendo cobre e chumbo em carvão ativado*. 2007. 56f. Dissertação (Mestrado em Recursos hídricos e saneamento)-Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento, Universidade Federal de Alagoas, Campina Grande.

ALVES, A.P.M. *Vermiculitas tratadas quimicamente na obtenção de sólidos microporosos como precursores para híbridos inorgânicos- orgânicos com aplicações adsorptivas*. 2009. 122f. Tese (Doutorado em química)-Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Departamento de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

APROMAC. Chumbo nas tintas. 2009. Disponível em: <http://www.apromac.org.br> > Acesso em: 18/08/2010.

ARIAS, M. et al. Competitive adsorption and desorption of copper and zinc in acid soils. *Geoderma*, v.133, p.151-159, 2006.

BARONI, P. et al. Evaluation of batch adsorption of chromium ions on natural and crosslinked chitosan membranes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 152, p. 1155–1163, 2008.

BARROS, A.J.M et al. Estudo termogravimétrico do processo de sorção de metais pesados por resíduos sólidos orgânicos. *Engenharia Sanitária Ambiental*, v.11, n.2, p.186-190, 2006.

BARROS, F.C.F. et al. Produção e caracterização de esfera de quitosana modificada quimicamente. *Revista Iberoamericana de Polímero*, v. 7, n.4, p. 323-246, 2006

BARROS, F.C.F. *Adsorção dos íons Cu(II), Ni(II), Cd(II) e Zn(II) por esferas de quitosana funcionalizada com 8-hidroxiquinolina*. 2005. 87f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica), Departamento de Química Orgânica e Inorgânica. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

BARROS NETO, B. *Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na Ciência e na Indústria*. São Paulo: Editora da Unicamp, 2007.

BRADL, H. B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 277, p.1–18, 2004.

BRIGATTI, M.F. et al. Mercury adsorption by montmorillonite and vermiculite: a combined XRD, TG-MS, AND EXAFS study. *Applied Clay Science*, v.28, p.1-8, 2005.

CARVALHO, W.A.; VIGNADO, C., FONTANA, J. Ni(II) removal from aqueous effluents by silicated clays. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 2008.

CASTELLAN, Gilbert. *Fundamentos de físico-química*. Rio de Janeiro: LTC, 1986. P. 460-467.

CHAVES, J.A.P. *Adsorção de corantes têxteis sobre a quitosana: condições, modelagem e otimização*. 2009. 96f. Tese (Doutorado em química)-Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Departamento de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

CHEN, A.-H et al. Comparative adsorption of Cu(II), Zn(II), and Pb(II) ions in aqueous solution on the crosslinked chitosan with epichlorohydrin. *Journal of Hazardous Materials*, v.154 , p.184–191, 2008.

CONAMA 397, RESOLUÇÃO CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) Nº 397, de 03 de abril de 2008, Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=563>> Acesso em: 18/08/2010.

CURBELO, F.D.S. *Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada*. 2002. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) –Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

DEER,W.A; HOWIE, R.A.; ZUSSMAN, J.*Minerais constituinte das rochas : uma introdução*.2. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian., 1996.

DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v.157, p. 220–229, 2008.

DING,P et al.. Kinetics of adsorption of Zn (II) ion on chitosan derivatives.*International Journal of Biological Macromolecules*, v.39, p.222-227, 2006.

DRAGAN, E.S.; DINU, M. V., TIMPU, D. Preparation and characterization of novel composites based on chitosan and clinoptilolite with enhanced adsorption properties for Cu²⁺. *Bioresource Technology*, v.101, p. 812–817, 2010.

EL MOUZDAHIR, Y. et al. Synthesis of nano-layered vermiculite of low density by thermal treatment. *Powder Technology*, v.189, p.2-5, 2009.

FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of hazardous materials*, 162, p.616-645, 2009.

FONSECA, M. G. et al. Natural vermiculite as an exchanger support for heavy cations in aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.285, p.50–55, 2005.

FONSECA, M.G. et al. Interaction of aliphatic diamines with vermiculite in aqueous solution. *Applied Clay Science*, v.32, p.94-98, 2006.

FUNGARO, D. A; SILVA, M. G. Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais em água. *Química Nova*, v.25, p.1081-1085, 2002.

GOMES, C. F. *Argilas: O que são e para que servem*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1988.

HALIM, S.H. A. et al. Removal of lead ions from industrial waste water by different types of natural materials. *Water Research*, v. 37, p. 1678–1683, 2003.

HO, Y.S; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, v.34, p. 451–465, 1999.

ILZSG – International Lead and Zinc Study Group. Press Releases e Monthly bulletin of the International Lead and Zinc Study Group. 2009. disponível em: www.ilzsg.org. Acesso em: 28, set, 2010.

KREUSCH, M.A. *Avaliação com propostas de melhoria do processo industrial de reciclagem do chumbo e indicação de aplicabilidade para a escória gerada*. 2005. 129 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Processos. Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

JANEGITZ, B.C et al. Desenvolvimento de um método empregando quitosana para remoção de íons metálicos de águas residuárias. *Química Nova*, v.30, n.4, p.879-884 2007.

JOSE, N. M; PRADO, L.A.S.A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. *Química Nova*, v.28, n. 2, p.281-288, 2005.

KUMAR, M.N.V.R.. A review of chitin and chitosan applications. *Reactive & Functional Polymers*, v.46, p.1-27, 2000.

KYRAS, G.Z; et al.. Copper and chromium (VI) removal by chitosan derivatives- Equilibrium and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal*, v.132, p.440-448, 2009.

LEE, M. - Y. et al. Synthesis of chitosan-based polymeric surfactants and their adsorption properties for heavy metals and fatty acids. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 36, p.152–158, 2005

LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. *Rochas e Minerais Industriais: Usos e Especificações*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005. P.677 -698.

MA, G. et al. Synthesize and characterization of organic-soluble acetylated chitosan. *Carbohydrate Polymers*, v.75, p.390-394, 2009.

MACHADO, F.B. Direções ópticas e cristalográficas da vermiculita. 2010. Disponível em <<http://ns.rc.unesp.br/museudpm/bancos/silicatos/filosilicatos/vermiculita.htm>>. Acesso em: 08. out.2010

MALANDRINO, M. et al. Adsorption of heavy metals on vermiculite: Influence of pH and organic ligands. *Journal of Colloid and Interface Science* , v. 299 , p.537–546, 2006

MYSORE, D. et al. Treatment of oily waters using vermiculite. *Water Research*, v. 39, p.2643–2653, 2005

NGAH, W.S. W.; FATINATHAN, S. Adsorption of Cu(II) ions in aqueous solution using chitosan beads, chitosan–GLA beads and chitosan–alginate beads. *Chemical Engineering Journal*, v.143, p. 62–72, 2008.

NUNES, J.A. *Tratamento físico-Químico de águas residuárias*. 3.ed. Aracaju: Gráfica e Editora Triunfo LTDA, 2001.

OGA, S. *Fundamentos de toxicologia*. 2.ed. São Paulo: Editora Atheneu ,2003. P.407-415.

OLIVEIRA, G. C. L. *Composição química dos resíduos da carcinicultura*. 2004. Monografia-Centro de Ciências Exatas e da Terra, Departamento de Química, Universidade Federal do Rio Grande de Norte, Natal.

OLIVEIRA, M.M. *Obtenção de isothermas de troca iônica de Cu^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} em vermiculita e suas caracterizações*. 2008. 92f. Dissertação (Mestrado em química)-Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Departamento de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

PAULINO, A. T. et al. Capacity of adsorption of Pb^{2+} and Ni^{2+} from aqueous solutions by chitosan produced from silkworm chrysalides in different degrees of deacetylation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 147, p. 139–147, 2007.

PANUCCIO, M.R. et al. Cadmium adsorption on vermiculite, zeolite and pumice: Batch experimental studies. *Journal of Environmental Management*, v. 90, p.364-374, 2009.

PAONIELLO, M.B; CHASIN, A.A.M. *Ecotoxicologia do chumbo e seus componentes*. Salvador : Centro de Recursos Ambientais , 2001.

PEREIRA, F.V. *Remoção de íons zinco(II) de efluentes derivados de processos de galvanoplastia utilizando rejeitos de fibras vegetais modificadas quimicamente* 2008. 113f, Dissertação (Mestrado)- Instituto de Ciências Exatas e Biológicas. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade de Ouro preto, Ouro Preto.

PIMENTEL, P.M. *Remoção de metais pesados em águas produzidas usando xisto retornado como adsorvente*. 113f. 2005. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Tecnologia, Programa de Pós- Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

PINO, G.A.H. *Biossorção de metais pesados utilizando pó de casca de coco verde (cocos nucifera)*. 2005. 113f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais)- Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica. Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

PORPINO, K.K.P. *Biossorção de ferro (II) por casca de caranguejo ucidus cordatus*. 2009. 90 f. Dissertação (Mestrado em química)-Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Departamento de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

SANCHEZ, M.E. et al. Effect of pyrolysis temperature on the composition of the oils obtained from sewage sludge. *Biomass and Bioenergy*, v.33, p.933-940, 2009

SANTOS, A.C.V; MASINI, J.C. Evaluating the removal of Cd(II),Pb(II) and Cu(II) from a wastewater sample of coating industry by adsorption onto vermiculite. *Applied Clay Science*, v.37, p.167-174, 2007.

SANTOS, P. S. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. V. 1. São Paulo: Edgard Blucher LTDA, 1989.

SHEN, L.; ZHANG, D. An experimental study of oil recovery from sewage sludge by low-temperature pyrolysis in a fluidised –bed. *Fuel*, v.82, p.465-472, 2003.

SILVA JÚNIOR, U. G. *Adsorção de óleo em água de produção sobre vermiculita hidrofobizada em banho finito*. 2002. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) –Centro de Tecnologia, Programa de Pós- Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SILVA JR. et al. Adsorption of crude oil anhydrous and hydrophobized vermiculite. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.260, p.302–304, 2003.

SILVA, S. S. *Remoção de cádmio e chumbo por adsorção em minerais micáceos* Dissertação (Mestrado em engenharia de minas). Centro de ciências e tecnologia. Departamento de Mineração e Geologia. Pós-Graduação em Engenharia de Minas.Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2005.

SILVA, B.C.E; TEIXEIRA, J.A.A.B. Economia mineral. Chumbo. 2009a. Disponível em: <www.dnpm.gov.br>. Acessado no dia 15/08/2010.

SILVA, B.C.E; TEIXEIRA, J.A.A.B. Sumário mineral.Chumbo. 2009b. Disponível em: <www.dnpm.gov.br>. Acessado no dia 08/09/2010.

SILVERSTEIN et al. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SKOOG, D.A; JAMES, J. *Princípios de análise instrumental*. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SOUSA, F. W. *Adsorção de metais tóxicos em efluente aquoso usando pó da casca de coco verde tratado*. 2007. 125 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Saneamento Ambiental)- Centro de tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

STYLIANOU, M. A. et al. Removal of Cu (II) in fixed bed and batch reactors using natural zeolite and exfoliated vermiculite as adsorbents. *Desalination*, v.215, p.133–142, 2007.

SWAYAMPKULA, K. et al. Competitive adsorption of Cu (II), Co (II) and Ni (II) from their binary and tertiary aqueous solutions using chitosan-coated perlite beads as biosorbent. *Journal of Hazardous Materials*, v. 170, p. 680–689, 2009.

TRAUMANN, T. O rei da sucata. *Revista Veja*. Edição do dia 06/08/1997. Disponível em: http://veja.abril.com.br/060897/p_058.html. Acesso em: 01, nov, 2010

TIRKISTANI, F.A.A. Thermal analysis of some chitosan Schiff bases. *Polymer Degradation Stability*, v.60, p.67-70, 1996.

VELI, S.; ALYUZ, B. Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. *Journal of Hazardous Materials*, v.149, p.226-233, 2007.

Vermiculite. The vermiculite association. 2010. Disponível em: <http://www.vermiculite.org>. Acesso em: 10, out, 2010.

VOGEL, A. I. *Análise química quantitativa*. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

VOLESKY, B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century, *Hydrometallurgy*, v. 59, p. 203–216, 2001

XU, J. et al. Preparation and characterization of chitosan nanocomposites with vermiculite of different modification. *Polymer Degradation Stability*, v.94, p.2121-2127, 2009.

WAN, M.-W. et al. Adsorption of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solution on chitosan-coated sand. *Carbohydrate Polymers*, v.80, p. 891–899, 2010.

WU, F.C; TSENG, R.L; JUANG ,R.S. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan. *Pergamon*, v.35, p.613-618, 2001.

ZHANG, K. et al. Preparation and characterization of chitosan nanocomposites with vermiculite of different modification. *Polymer Degradation and Stability*, v. 94, p. 2121-2127, 2009.

ANEXOS

Anexo (I) - Concentrações de chumbo (em ppm e %) em amostras de tintas do Brasil

Número da amostra	Marca	Tipo de tinta plástica/esmalte	Cor das tintas	Pb Concentração de chumbo (Pb) (em ppm)	Concentração de chumbo (Pb) (em %)
BRZ 01	DACAR	Plástica	Verde	0.6	0
BRZ 02	DACAR	Plástica	Azul	6.8	0.00068
BRZ 03	Coral/Coralamine	Plástica	Amarelo	12.4	0.00124
BRZ 04	Coral Coralamine	Plástica	Verde	13.6	0.00136
BRZ 05	Suvinil	Plástica	Azul	13.4	0.00134
BRZ 06	Suvinil	Plástica	Laranja	14.4	0.00144
BRZ 07	Suvinil	Plástica	Vermelho	7.5	0.00075
BRZ 08	Sherwin Williams Novacor	Esmalte	Amarelo	53	0.0053
BRZ 09	Sherwin Williams Novacor	Esmalte	Vermelho	16.4	0.00164
BRZ 10	Sherwin Williams Novacor	Esmalte	Azul	22	0.0022
BRZ 11	Sherwin Williams Novacor	Esmalte	Preto	9.5	0.00095
BRZ 12	Renner	Esmalte	Vermelho	5633.2	0.56332
BRZ 13	Renner	Esmalte	Azul	12.4	0.00124
BRZ 14	Renner	Esmalte	Amarelo	170258.4	17.02584
BRZ 15	Dacar	Esmalte	Branco	26.3	0.00263
BRZ 16	Dacar	Esmalte	Verde	7665.5	0.76655
BRZ 17	Dacar	Esmalte	Preto	24.7	0.00247
BRZ 18	Dacar	Esmalte	Vermelho	19080.6	1.90806
BRZ 19	Dacar	Esmalte	Azul	573.2	0.05732
BRZ 20	Dacar	Esmalte	Laranja	60713.1	6.07131
BRZ 21	Suvinil	Esmalte	Vermelho	20957.1	2.09571
BRZ 22	Suvinil	Esmalte	Amarelo	66125.7	6.61257
BRZ 23	Suvinil	Esmalte	Branco	55.4	0.00554
BRZ 24	Suvinil	Esmalte	Preto	4.3	0.00043
BRZ 25	Coral – Coralit	Esmalte	Amarelo	9.6	0.00096
BRZ 26	Coral – Coralit	Esmalte	Verde	5.9	0.00059
BRZ 27	Coral – Coralit	Esmalte	Preto	0.6	0.00006
BRZ 28	Coral – Coralit	Esmalte	Vermelho	8.2	0.00082
BRZ 29	Renner	Esmalte	Verde	11.9	0.00119
BRZ 30	3RM	Esmalte	Preto	4935.5	0.49355
BRZ 31	3RM	Esmalte	Branco	3896.1	0.38961

Fonte: Toxics Link

Medições estatísticas de amostras de tintas no Brasil

	Todas as amostras	Amostras - esmalte	Amostras - plástica
Média aritmética	11618.3	15004.1	9.8
Desvio padrão	33563.7	37635.1	5.1
Concentração máxima	170258.4	170258.4	14.4
Mediana de concentrações mínimas	0.6	0.6	0.6
Mediana	16.4	39.6	12.4

Fonte: Toxics Link

Distribuição de amostras de tintas contendo chumbo acima de 90/600 ppm

	Número de amostras	Número de amostras contendo concentração de chumbo acima de 90 ppm	Número de amostras contendo concentração de chumbo acima de 600 ppm
Amostras de tinta esmalte	24	10 (41.7 %)	9 (37.5%)
Amostras de tinta plástica	7	0	0
Todas as amostras	31	10 (32.2%)	9 (28.1%)

Fonte: Toxics Link

Anexo II - Resolução do CONAMA nº397, 3 de abril de 2008

RESOLUÇÃO CONAMA nº 397, de 3 de abril de 2008
Publicada no DOU nº 66, de 7 de abril de 2008, Seção 1, páginas 68-69

Correlação:

· Altera o inciso II do § 4º e a Tabela X do § 5º do art. 34 da Resolução CONAMA nº 357/05 e acrescenta os §6º e 7º

Altera o inciso II do § 4º e a Tabela X do § 5º, ambos do art. 34 da Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA nº 357, de 2005, que 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.

O CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE-CONAMA, no uso das competências que lhe são conferidas pelos arts. 6º, inciso II e 8º, inciso VII, da Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981, e tendo em vista o disposto em seu Regimento Interno;

Considerando que a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005, estabelece em seu art. 44 que o CONAMA, no prazo máximo de um ano, complementarará, onde couber, condições e padrões de lançamento de efluentes previstos nesta Resolução, e

Considerando que a Resolução CONAMA nº 370, de 6 de abril de 2006, prorrogou o prazo para complementação das condições e padrões de lançamentos de efluentes, previsto no art. 44 da Resolução CONAMA nº 357, de 2005, até 18 de março de 2007, resolve:

Art 1º O inciso II do § 4º e a Tabela X do § 5º, ambos do art. 34 da Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA nº 357, de 17 de março 2005, passam a vigorar com a seguinte redação.

“Art. 34.

§ 4º

II - temperatura: inferior a 40°C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C no limite da zona de mistura, desde que não comprometa os usos previstos para o corpo d'água;

.....
§ 5º Padrões de lançamento de efluentes:

TABELA X - LANÇAMENTO DE EFLUENTES	
PADRÕES	
Parâmetros inorgânicos	Valor máximo
Arsênio total	0,5 mg/L As
Bário total	5,0 mg/L Ba
Boro total	5,0 mg/L B
Cádmio total	0,2 mg/L Cd
Chumbo total	0,5 mg/L Pb
Cianeto total	1,0 mg/L CN
Cianeto livre (destilável por ácidos fracos)	0,2 mg/L CN
Cobre dissolvido	1,0 mg/L Cu
Cromo hexavalente	0,1 mg/L Cr ⁶⁺
Cromo trivalente	1,0 mg/L Cr ³⁺

Estanho total	4,0 mg/L Sn
Ferro dissolvido	15,0 mg/L Fe
Fluoreto total	10,0 mg/L F
Manganês dissolvido	1,0 mg/L Mn
Mercurio total	0,01 mg/L Hg
Níquel total	2,0 mg/L Ni
Nitrogênio amoniacal total	20,0 mg/L N
Prata total	0,1 mg/L Ag
Selênio total	0,30 mg/L Se
Sulfeto	1,0 mg/L S
Zinco total	5,0 mg/L Zn
Parâmetros orgânicos	Valor máximo
Clorofórmio	1,0 mg/L
Dicloroetano (somatório de 1,1 + 1,2 cis + 1,2 trans)	1,0 mg/L
Fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina)	0,5 mg/L C ₆ H ₅ OH
Tetracloroeto de carbono	1,0 mg/L
Tricloroetano	1,0 mg/L

§ 6ª O parâmetro boro total não será aplicável a águas salinas, devendo o CONAMA definir regulamentação específica, no prazo de seis meses a contar da publicação desta Resolução.

§ 7ª O parâmetro nitrogênio amoniacal total não será aplicável em sistemas de tratamento de esgotos sanitários.

.....” (NR)

Art. 2ª O CONAMA criará grupo de trabalho para, no prazo máximo de 180 (cento e oitenta) dias, apresentar propostas complementares sobre condições e padrões de lançamento de efluentes para o setor de saneamento.

Art. 3ª O CONAMA, no prazo máximo de 180 (cento e oitenta) dias, através da criação de grupo de trabalho, avaliará proposta de novos parâmetros para substâncias inorgânicas e orgânicas não contempladas na Tabela X da Resolução CONAMA nº 357, de 2005.

Parágrafo único. O grupo de trabalho, dentre outros parâmetros, avaliará o estabelecimento de limite para a soma das concentrações dos parâmetros de metais pesados.

Art. 4ª Esta Resolução entra em vigor na data de sua publicação.

MARINA SILVA – Presidente do Conselho

Este texto não substitui o publicado no DOU, de 7 de abril de 2008

Anexo III – Análise da quitosana segundo especificação do fabricante



CERTIFICADO DE ANÁLISES

Controle de Qualidade – Produto acabado	
PRODUTO ACABADO	: QUITOSANA
FABRICANTE	: POLYMAR
LOTE	: 20070629
DATA FABRICAÇÃO	: 29/06/2007
DATA VALIDADE	: 29/06/2010

Armazenamento: Armazenar a temperatura ambiente de 20 - 30°C, em recipiente perfeitamente fechado, protegido da luz e umidade.

	TESTE	ESPECIFICAÇÃO	RESULTADOS
01	Identificação	Conforme prescrito	De acordo
02	Aparência	Pó de cor creme e odor característico	De acordo
03	Aspecto da solução em ac. acético a 1%	Cor variando de amarelo a creme	De acordo
04	Densidade aparente	Informativo	0,31 g/ml
05	Granulometria	95,0% passa em 80 mesh	De acordo
06	Perda por dessecação	10,0 % máx	7,22 %
07	Cinzas totais	2,0 % máx	1,60 %
08	pH	7,0 – 9,0	8,5
09	Viscosidade	< 200 cPs	50 cPs a 20°C, LVt 31, torque de 11,7 %
10	Grau de desacetilação	85,0 % min	86,5 %

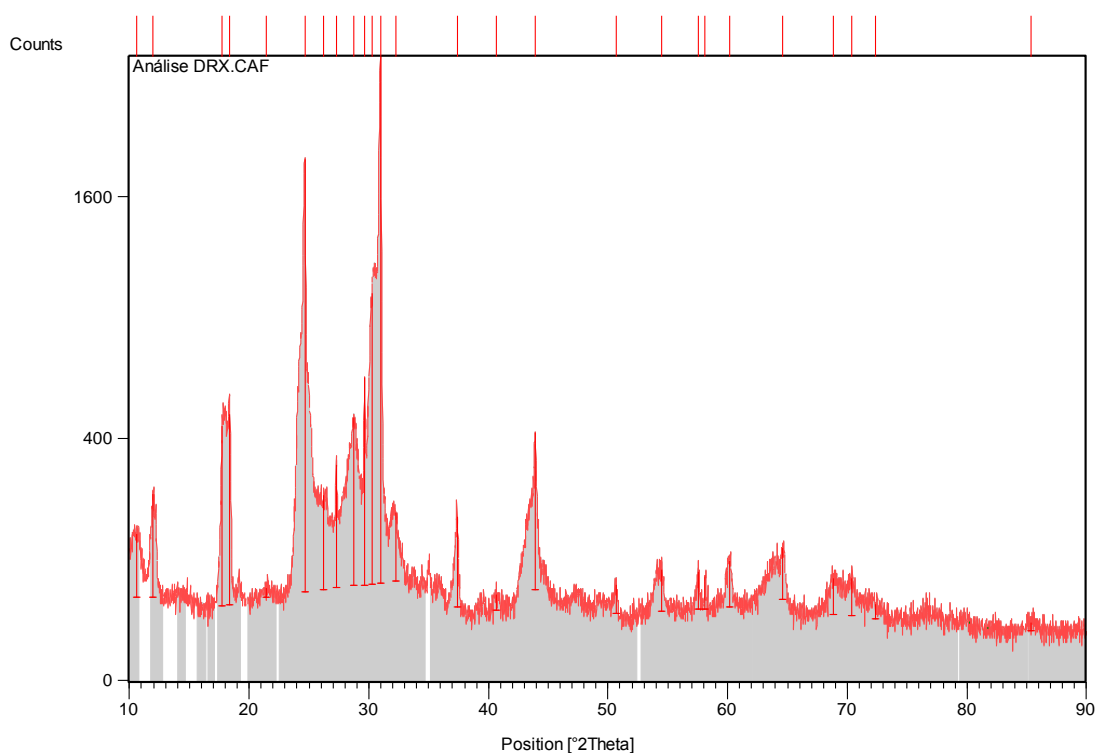
Controle químico Alimento
Alexandre Cabral Craveiro
Data: 10/10/2008

Anexo (IV) - Análise das faces cristalinas da vermiculita

<i>Web mineral</i> (*)	<i>HighScore Philips Analytical</i>		
Nome do composto	Código de referência	Nome do composto	Fórmula química
Calcita	82-1690	Calcium Oxide	Ca O
Quartzo	83-2473	Quartz, syn	Si O ₂
Cordierita	13-0294	Cordierite, syn	Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈
Coesito	73-1748	Coesite	Si O ₂
Piogenita	36-0074	Calcium Magnesium Iron Silicate	Ca ₂ Mg _{0.7} Fe _{0.6} Si _{1.7} O ₇
Aluminato cálcico	34-0440	Calcium Aluminum Oxide	Ca Al ₂ O ₄
Piropo	14-0184	Magnesium Aluminum Silicate	4 Mg O (4 Al ₂ O ₃) ₇ Si O ₂
Quartzo alfa	78-1254	Quartz α , syn	Si O ₂
Ferrato de cálcio	74-1345	Iron Calcium Oxide	Fe ₂ O ₃ (Ca O) ₂
Ferdisilicita	74-1285	Iron Silicon	Fe Si ₂
Fayalita	44-1385	Iron Silicate	Fe ₂ Si O ₄

(*)Web mineral.acessado no dia 07/06/2010.

Gráfico gerado pelo software X'Pert HighScore Philips Analytical



Lista de picos característicos relacionado com difratograma gerado

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Tip width [°2Th.]	Matched by
10.6077	99.35	0.6298	8.34011	3.82	0.6400	13-0294
11.9605	191.36	0.1574	7.39964	7.36	0.1600	74-1345
17.7604	405.27	0.1968	4.99413	15.59	0.2000	13-0294; 14-0184
18.3975	449.88	0.1771	4.82258	17.30	0.1800	13-0294; 44-1385; 74-1285
21.4510	11.62	0.9446	4.14251	0.45	0.9600	83-2473; 13-0294
24.6503	1806.07	0.1574	3.61164	69.46	0.1600	14-0184

26.2506	180.32	0.4723	3.39498	6.94	0.4800	13-0294
27.2732	259.64	0.0984	3.26996	9.99	0.1000	83-2473
28.7739	413.02	0.3936	3.10275	15.89	0.4000	13-0294; 73-1748; 36-0074
29.6409	568.63	0.0787	3.01393	21.87	0.0800	13-0294
30.2516	964.50	0.3936	2.95447	37.10	0.4000	34-0440
30.9623	2600.03	0.1968	2.88826	100.00	0.2000	36-0074; 34-0440; 44-1385
32.2216	128.03	0.5510	2.77819	4.92	0.5600	82-1690; 73-1748; 14-0184
37.3927	148.49	0.1968	2.40502	5.71	0.2000	82-1690; 83-2473; 13-0294; 34-0440; 74-1345
40.6762	17.26	0.4723	2.21814	0.66	0.4800	13-0294; 78-1254; 74-1345
43.9010	366.21	0.0984	2.06240	14.08	0.1000	73-1748; 36-0074; 74-1345; 44-1385
50.6479	33.01	0.2362	1.80237	1.27	0.2400	73-1748; 78-1254; 74-1345
54.4875	51.16	0.2362	1.68409	1.97	0.2400	44-1385
57.5836	46.94	0.1968	1.60069	1.81	0.2000	78-1254; 74-1345
58.1240	41.37	0.1181	1.58709	1.59	0.1200	73-1748; 74-1345; 44-1385
60.1582	61.48	0.3936	1.53820	2.36	0.4000	36-0074; 78-1254; 74-1345

64.6281	75.10	0.3149	1.44219	2.89	0.3200	78-1254; 74-1345
68.8121	42.37	0.6298	1.36436	1.63	0.6400	78-1254; 74-1345
70.3596	42.51	0.4723	1.33810	1.64	0.4800	83-2473; 73-1748; 74-1345
72.3726	14.64	0.9446	1.30576	0.56	0.9600	74-1345
85.3551	6.56	1.1520	1.13635	0.25	0.9600	73-1748; 78-1254; 74-1345

Lista de identificação padrão dos componentes presentes no difratograma:

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2 θ .]	Scale Factor	Chemical Formula
*	82-1690	40	Calcium Oxide	0.000	0.052	Ca O
*	83-2473	26	Quartz, syn	0.000	0.044	Si O ₂
*	13-0294	33	Cordierite, syn	0.000	0.126	Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈
*	73-1748	37	Coesite	0.000	0.149	Si O ₂
*	36-0074	20	Calcium Magnesium Iron Silicate	0.000	0.862	Ca ₂ Mg _{0.7} Fe _{0.6} Si _{1.7} O ₇
*	34-0440	20	Calcium Aluminum Oxide	0.000	0.242	Ca Al ₂ O ₄
*	14-0184	22	Magnesium Aluminum Silicate	0.000	0.220	4 Mg O !4 Al ₂ O ₃ !7 Si O ₂
*	78-1254	20	Quartz α , syn	0.000	0.041	Si O ₂

Anexo (V) – Análise de BET

Análise do BET (vermiculita sem modificação)

Quantachrome Corporation
NOVA Enhanced Data Reduction Software Ver. 2.13
File Name = n851901.dat

Instrument	= NOVA-2000 Ver. 6.10	User Setup	= 1
User ID	= Alexandre		
Comments	= Vermiculita		
Sample ID	= Vermicu	Sample Cell Number	= 66
Sample Weight	= 0.4555 g	Sample Volume	= 0.0950 cc
Sample Density	= 0.0000 g/cc		
Po Type	= Calculate	Po	= 762.60 mm Hg
Adsorbate	= Nitrogen	Bath Temperature	= 77.40 deg K
Adsorption Tolerance	= 0.1000 mm Hg	Desorption Tolerance	= 0.1000 mm Hg
Adsorption Equil Time	= 60 sec	Desorption Equil Time	= 60 sec
Adsorption Dwell Time	= 120 sec	Desorption Dwell Time	= 120 sec
Analysis Start Time	= Mon May 19 13:48:12 2010	Elapsed Time	= 165.97 Minutes.

Multi Point BET (Adsorption)

P/Po	BET Transform [1/{W[Po/P - 1]}]
0.097243	138.154861
0.149234	222.518304
0.200789	326.728755
0.251908	434.597286
0.302745	574.473824
Slope	= 2110.783863
Intercept	= -83.672415
Correlation Coefficient	= 0.995444
BET C	= -24.226759
Total Surface Area in Cell	= 0.7825 m ²
Specific Surface Area	= 1.7180 m ² /g

Vermiculita revestida com quitosana

Quantachrome Corporation NOVA Enhanced Data Reduction Software Ver. 2.13 File Name: = n851902.dat			
Instrument	= NOVA-2000 Ver. 6.10	User Setup	= 1
User ID	= Alexandre		
Comments	= Vermiculita com quitosana		
Sample ID	= Verm.	Sample Cell Number	= 66
Sample Weight	= 0.4640 g	Sample Volume	= 0.0000 cc
Sample Density	= 0.0000 g/cc		
Po Type	= Calculate	Po	= 762.60 mm Hg
Adsorbate	= Nitrogen	Bath Temperature	= 77.40 deg K
Adsorption Tolerance	= 0.1000 mm Hg	Desorption Tolerance	= 0.1000 mm Hg
Adsorption Equil Time	= 60 sec	Desorption Equil Time	= 60 sec
Adsorption Dwell Time	= 120 sec	Desorption Dwell Time	= 120 sec
Analysis Start Time	= Mon May 19 13:48:12 2010	Elapsed Time	= 171.77 Minutes.
Multi Point BET (Adsorption)			
	P/Po		BET Transform [1/{W[Po/P - 1]}]
	0.100141		50.994806
	0.146941		57.872446
	0.198172		63.077057
	0.245633		69.407450
	0.297561		75.322699
	Slope	=	121.868206
	Intercept	=	39.242803
	Correlation Coefficient	=	0.998741
	BET C	=	4.105492
	Total Surface Area in Cell	=	10.0297 m ²
	Specific Surface Area	=	21.6156 m ² /g