



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

CENTRO DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA - PPGEQ

DISSERTAÇÃO

**REMOÇÃO DO Cd^{2+} DE EFLUENTE SINTÉTICO
UTILIZANDO POLÍMEROS ANIÔNICOS A BASE DE
ACRILAMIDA**

Vanessa Rafaela Cruz Moura Barbalho

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

Natal/RN
Março/2017

Vanessa Rafaela Cruz Moura Barbalho

**REMOÇÃO DO Cd²⁺ DE EFLUENTE SINTÉTICO UTILIZANDO
POLÍMEROS ANIÔNICOS A BASE DE ACRILAMIDA**

Dissertação apresentada ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, sob orientação do Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto.

Natal/RN
Março/2017

Catálogo de Publicação na Fonte.

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN / Sistema de Bibliotecas - SISBI
Biblioteca Setorial Especializada em Engenharia Química - CT

Barbalho, Vanessa Rafaela Cruz Moura.

Remoção do Cd^{2+} de efluente sintético utilizando polímeros aniônicos a base de acrilamida/ Vanessa Rafaela Cruz Moura Barbalho. - Natal, 2017.

68f.: il.

Orientador: Eduardo Lins de Barros Neto.

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

1. Resíduos sólidos industriais - Dissertação. 2. Polímeros - Dissertação. 3. Metais pesados - Dissertação. I. Barros Neto, Eduardo Lins de. II. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. III. Título.

RN/UF/BSEQ

CDU 628.54(043.3)

BARBALHO, Vanessa Rafaela Cruz Moura – Remoção do Cd^{2+} de efluente sintético utilizando polímeros aniônicos a base de acrilamida. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de concentração: Engenharia Química, Linha de Pesquisa: Engenharia Ambiental, Natal/RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

RESUMO: A atividade industrial vem aumentando os níveis de metais pesados nos ecossistemas aquáticos naturais. Esses metais são provenientes de atividades como a mineração, indústrias de galvanoplastia, e do despejo de efluentes domésticos. Porém, nos últimos anos houve um aumento considerável no grau de conscientização da sociedade quanto aos efeitos desastrosos dos descartes de efluentes industriais contaminados com metais pesados no meio ambiente, impulsionando as pesquisas para encontrar técnicas de descontaminação para garantir a adequação ambiental dos despejos tóxicos. Dentro deste contexto, a presente dissertação tem como objetivo avaliar a eficiência na utilização de polímeros aniônicos a base de acrilamida para remoção do Cd^{2+} de um efluente sintético, utilizando um método de remoção de metais por dissolubilização seguida de floculação/filtração. Foram utilizados os polímeros AN 977 SH, AN 934 SH e AN 905 SH, que apresentam anionicidades diferentes. Os parâmetros temperatura do meio, pH da solução e concentração dos polímeros foram avaliados. A solução do metal a 100 ppm foi adicionada à solução do polímero a 1000 ppm, mantendo-se o volume da solução de cátion metálico constante e o volume da solução de polímero variando, com o objetivo de obter concentrações diferentes em cada amostra. Após o período de 5 minutos sob agitação, ocorreu a floculação e em seguida filtração do efluente. O filtrado foi analisado no espectrofotômetro de absorção atômica, permitindo avaliar a porcentagem de remoção dos íons cádmio. A ação da variação do pH do meio afeta diretamente o processo de adsorção, enquanto que a temperatura tem resultados menos significativos. Os polímeros usados mostraram-se eficientes na remoção do cádmio, porém em decorrência das cargas iônicas diferentes levam a percentuais de remoção variados, resultado da interação entre os íons metálicos e a cadeia polimérica. Analisando o percentual de remoção dos íons cádmio quando se tem a temperatura variando, o polímero AN 905 SH foi o que apresentou melhores resultados, porém quando se tem a variação dos valores de pH para as condições destes ensaios o maior beneficiário foi o polímero AN 977 SH devido possuir maior carga iônica, aliado a variação do pH que teve altos percentuais de remoção sem qualquer adição dos polímeros, devido ao efeito da precipitação do metal na forma de hidróxidos. Os resultados obtidos nesta dissertação mostraram que é possível aplicar esses polímeros no tratamento de efluentes contendo metais pesados.

Palavras-chave: tratamento de efluentes, metal pesado, polímeros.

Vanessa Rafaela Cruz Moura Barbalho

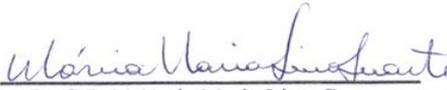
**REMOÇÃO DO Cd²⁺ DE EFLUENTE SINTÉTICO UTILIZANDO
POLÍMEROS ANIÔNICOS A BASE DE ACRILAMIDA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em 02/03/2017



Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto
Orientador - UFRN



Prof.ª Dr.ª Márcia Maria Lima Duarte
Membro Interno - UFRN



Prof.ª Dr.ª Marta Ligia Pereira da Silva
Membro Externo - UFRSA

BARBALHO, Vanessa Rafaela Cruz Moura – Removal of Cd^{2+} from synthetic effluent using anionic polymers based on acrylamide. Masters dissertation, Federal University of Rio Grande do Norte, Postgraduate Program in Chemical Engineering, Concentration Area: Chemical Engineering, Research Line: Environmental Engineering, Natal/RN, Brazil.

Advisor: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

ABSTRACT: Industrial activity has been increasing heavy metal levels in natural aquatic ecosystems. These metals come from activities such as mining, electroplating industries, and the disposal of domestic effluents. However, in recent years there has been a considerable increase in the society's awareness of the disastrous effects of discards of industrial effluents contaminated with heavy metals in the environment, impelling research to find decontamination techniques to ensure the environmental suitability of toxic waste. In this context, the present dissertation aims to evaluate the efficiency of the use of acrylamide based anionic polymers to remove Cd^{2+} from a synthetic effluent using a method of removal of metals by dissolubilization followed by flocculation / filtration. Polymer AN 977 SH, AN 934 SH and AN 905 SH, which presented different anionicities, were used. The parameters mean temperature, solution pH and polymer concentration were evaluated. The 100 ppm metal solution was added to the polymer solution at 1000 ppm, keeping the volume of the metal cation solution constant and the volume of the polymer solution varying, in order to obtain different concentrations in each sample. After the 5 minutes period under stirring, flocculation occurred and then filtration of the effluent. The filtrate was analyzed in the atomic absorption spectrophotometer, allowing to evaluate the percentage removal of cadmium ions. The action of pH variation on the medium directly affects the adsorption process, while the temperature has less significant results. The polymers used proved to be efficient in the removal of cadmium, but due to the different ionic charges, lead to varying percentages of removal, resulting from the interaction between the metal ions and the polymer chain. Analyzing the percentage of removal of the cadmium ions when the temperature has changed, the polymer AN 905 SH was the one that presented better results, however when the variation of the values of pH for the conditions of these tests the greater beneficiary was the polymer AN 977 SH due to having higher ionic charge, together with pH variation that had high removal percentages without any addition of the polymers due to the precipitation effect of the metal in the form of hydroxides. The results obtained in this dissertation showed that it is possible to apply these polymers in the treatment of effluents containing heavy metals.

Keywords: effluent treatment, heavy metals, polymers.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, às minhas irmãs e ao meu esposo.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me guiar e abençoar na realização de mais uma etapa da minha vida;

Aos meus pais, Nilson e Maeve, por todo apoio, incentivo, orgulho e confiança depositada em mim;

As minhas irmãs, Andrezza, Kamila e Sammara, por sempre me aconselharem a seguir em busca dos meus ideais, torcendo pela minha vitória e sucesso, sendo solidárias nas minhas ausências e dificuldades;

Aos meus compadres, Pedro e Kamila, pelo apoio e acolhida durante este período;

A Thales, meu marido, amigo e meu maior porto seguro durante esse ciclo da minha vida. Sou eternamente grata pela sua confiança, pelos ensinamentos transmitidos, paciência, apoio e cumplicidade.

Ao meu orientador, Dr. Eduardo Lins de Barros Neto, pela sua sabedoria e competência em me orientar; agradeço também aos componentes da banca examinadora, Márcia Duarte e Marta Ligia, pelo auxílio e contribuições dadas a este trabalho;

Aos meus amigos de mestrado, em especial, João, Makezia e Jéssyca, que compartilharam comigo esses momentos, sempre me estimulando a buscar novos caminhos e nunca desistir dos nossos objetivos;

A Luiz, que sempre esteve disposto a me ajudar e solucionar minhas dúvidas, compartilhando seus conhecimentos;

A Diego, por me auxiliar nos experimentos de laboratório;

Aos técnicos do laboratório, Cris, Tyrone e Paulino, pela disponibilidade prestada;

A Mazinha, por todo auxílio e ajuda;

A CAPES pela bolsa de estudo concedida;

Enfim, agradeço a todos aqueles que não foram citados, mas que contribuíram para eu chegar até aqui;

Muito obrigada!

SUMÁRIO

1. Introdução	13
2. Revisão bibliográfica	16
2.1 - Poluição	16
2.2 - Metais pesados	17
2.2.1 - Cádmio	17
2.3 - Métodos para remoção de metais pesados	18
2.3.1 - Adsorção	18
2.3.1.1 - Isotermas de adsorção	19
2.3.2 - Coagulação e Floculação.....	22
2.3.2.1 - Desestabilização da suspensão por coagulação.....	23
2.3.2.2 - Desestabilização da suspensão por floculação	24
2.3.2.3 - Eficiência da coagulação e floculação	24
2.4 - Polímeros.....	25
2.4.1 - Poliacrilamida	26
2.4.2 - Influência dos polímeros	27
2.4.3 - Influência da mistura de polímeros na solução	28
2.5 - Estado da arte	28
3. Metodologia.....	33
3.1 - Equipamentos	33
3.2 - Reagentes	33
3.2.1 - Preparo das soluções sintéticas de metal e polímeros	34
3.3 - Procedimento experimental.....	34
3.3.1 - Concentração.....	34
3.3.2 - pH.....	36
3.3.3 - Temperatura	36
3.4 - Determinação da concentração do metal residual	37
3.5 - Modelagem matemática	38
3.6 - Planejamento experimental	38
4. Resultados e discussões	42
4.1 - Avaliação do efeito do pH na remoção do cádmio	42
4.2 - Isotermas de adsorção	45
4.2.1 - Isoterma de Langmuir	45
4.3 - Análise estatística da influência do pH	51

4.4 - Avaliação do efeito da temperatura na remoção do cádmio	56
4.5 - Análise estatística da influência da temperatura	58
5. Conclusões.....	63
Referências bibliográficas	65

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Isotermas de adsorção.....	20
Figura 2.2 - Princípios básicos da coagulação.....	22
Figura 2.3 - Princípios básicos da floculação.....	23
Figura 2.4 - Molécula de poliacrilamida aniônica.....	27
Figura 3.1 - Flocos formados após a agitação.....	35
Figura 3.2 - Banho termostático utilizado para análise da variação de temperatura.....	36
Figura 3.3 - Espectrofotômetro de absorção atômica.....	37
Figura 4.1 - Curva do percentual de remoção do cádmio em relação ao pH.....	42
Figura 4.2 - Curva do percentual de remoção do cádmio em relação a concentração inicial do polímero AN 977 SH variando o pH.....	43
Figura 4.3 - Curva do percentual de remoção do cádmio em relação a concentração inicial do polímero AN 934 SH variando pH.....	44
Figura 4.4 - Curva do percentual de remoção do cádmio em relação a concentração inicial do polímero AN 905 SH variando o pH.....	44
Figura 4.5 - Linearização da isoterma de adsorção de cádmio para o polímero AN 977 SH com o pH = 4.....	46
Figura 4.6 - Linearização da isoterma de adsorção de cádmio para o polímero AN 977 SH com o pH = 7.....	46
Figura 4.7 - Linearização da isoterma de adsorção de cádmio para o polímero AN 977 SH com o pH = 10.....	47
Figura 4.8 - Linearização da isoterma de adsorção de cádmio para o polímero AN 934 SH com o pH = 4.....	48
Figura 4.9 - Linearização da isoterma de adsorção de cádmio para o polímero AN 934 SH com o pH = 7.....	48
Figura 4.10 - Linearização da isoterma de adsorção de cádmio para o polímero AN 934 SH com o pH = 10.....	49
Figura 4.11 - Linearização da isoterma de adsorção de cádmio para o polímero AN 905 SH com o pH = 4.....	50
Figura 4.12 - Linearização da isoterma de adsorção de cádmio para o polímero AN 905 SH com o pH = 7.....	50
Figura 4.13 - Linearização da isoterma de adsorção de cádmio para o polímero AN 905 SH com o pH = 10.....	51
Figura 4.14 - Diagrama de Pareto para as variáveis ionicidade e pH.....	53

Figura 4.15 - Valores preditos pelo modelo em função dos valores observados experimentalmente para a eficiência de remoção da ionicidade x pH.	54
Figura 4.16 - Superfície de resposta para a eficiência de remoção em função das variáveis independentes.	55
Figura 4.17 - Curva do percentual de remoção do cádmio em relação a concentração inicial do polímero AN 977 SH variando a temperatura.	56
Figura 4.18 - Curva do percentual de remoção do cádmio em relação a concentração inicial do polímero AN 934 SH variando a temperatura.	57
Figura 4.19 - Curva do percentual de remoção do cádmio em relação a concentração inicial do polímero AN 905 SH variando a temperatura.	57
Figura 4.20 - Diagrama de Pareto para as variáveis ionicidade e temperatura.	59
Figura 4.21 - Valores preditos pela modelo em função dos valores observados experimentalmente para a eficiência de remoção da ionicidade x temperatura.	60
Figura 4.22 - Superfície de resposta para a eficiência da remoção em funções das variáveis independentes.	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Propriedades da poliacrilamida neutra.	26
Tabela 3.1 - Valores das ionicidades dos polímeros utilizados.	34
Tabela 3.2 - Volumes das soluções (metal e polímero) e suas concentrações após a mistura.	35
Tabela 3.3 - Valores dos níveis utilizados para as variáveis ionicidade e pH.	39
Tabela 3.4 - Valores dos níveis utilizados para as variáveis ionicidade e temperatura.	39
Tabela 3.5 - Matriz codificada do planejamento experimental 3 ²	40
Tabela 4.1 - Parâmetros obtidos utilizando a equação linearizada de Langmuir para o polímero AN 977 SH a diferentes valores de pH.	47
Tabela 4.2 - Parâmetros obtidos utilizando a equação linearizada de Langmuir para o polímero AN 934 SH a diferentes valores de pH.	49
Tabela 4.3 - Parâmetros obtidos utilizando a equação linearizada de Langmuir para o polímero AN 905 SH a diferentes valores de pH.	51
Tabela 4.4 - Estimativa dos principais efeitos e suas interações na eficiência de remoção do metal, a um nível de 90% de confiança.	52
Tabela 4.5 - Análise de variância (ANOVA) para a eficiência de remoção em relação as variáveis ionicidade e pH.	54
Tabela 4.6 - Estimativa dos principais efeitos e suas interações na eficiência de remoção do metal, a um nível de 95% de confiança.	58
Tabela 4.7 - Análise de variância (ANOVA) para a eficiência de remoção em relação as variáveis ionicidade e temperatura.	60

Capítulo 1

Introdução

1. Introdução

A questão ambiental é um dos temas mais relevantes da atualidade, já que a qualidade de vida está diretamente associada ao equilíbrio do meio ambiente. O aceleramento nos últimos anos da globalização, processo de integração das economias e das sociedades dos diversos países, além do crescimento descontrolado da população, aumentou a produção e o consumo de produtos industrializados, o que fez com que a exploração dos recursos naturais chegasse a índices alarmantes. Por essa razão, as legislações em todo o mundo começaram a se voltar para a proteção dos ecossistemas (SOUSA, 2009).

Os graves problemas ambientais gerados pelo aumento considerável dos descartes de efluentes industriais contaminados com metais pesados nos rios e mares, aliados às leis ambientais cada vez mais rigorosas, estimularam as pesquisas nesta área, visando à obtenção de métodos alternativos de baixo custo e mais eficientes no tratamento de águas e despejos. A atividade de uma substância tóxica depende sempre de sua concentração no organismo, independente do mecanismo de intoxicação. Embora alguns metais sejam biogênicos, isto é, sua presença é essencial para permitir o funcionamento normal de algumas rotas metabólicas, a maioria dos metais pesados, se ingeridos em concentrações demasiadas, são venenos acumulativos para o organismo (AGUIAR *et al.*, 2002).

A toxicidade apresentada pelos metais pesados afeta de maneira direta o ser humano. A toxicidade do metal ou do composto metálico tem sido definida como a capacidade intrínseca de causar prejuízos, incluindo o seu potencial cancerígeno, mutagênico e efeitos teratogênicos. Essa toxicidade pode ser manifestada de forma aguda ou crônica.

Diante disso, uma política ambiental cada vez mais severa, objetivando o estabelecimento de padrões de concentração cada vez menores para os poluentes encontrados nos efluentes que são descartados, tem obrigado as indústrias a ajustar os processos existentes através da implantação de procedimentos que levem a uma menor geração ou maior remoção de elementos tóxicos dos efluentes industriais.

No Brasil, a Resolução nº 357, de 17/03/2005 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento. Para os padrões de lançamento de efluentes, a legislação a ser seguida é a Resolução nº 430, de 13/05/2011, que complementa e altera parcialmente a Resolução nº 357. O artigo 3 estabelece que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis.

Entre as indústrias que se utilizam de metais pesados estão às indústrias de galvanoplastia. Como principais metais pesados presentes nos efluentes industriais, podem-se citar o níquel, cobre, cádmio, cromo, mercúrio, chumbo e zinco. Para o tratamento de efluentes industriais que contenham metais pesados, a literatura apresenta processos como precipitação química, troca iônica (adsorventes orgânicos naturais ou resinas), separação por membrana (ultrafiltração, eletrodialise e osmose reversa), processos eletroquímicos e adsorção.

Dentre os processos voltados à recuperação de metais, a adsorção tem sido muito utilizada principalmente por sua eficiência, especificidade e ainda, pela possibilidade de se trabalhar em baixas concentrações. A adsorção é uma operação de transferência de massa em que, um sólido (adsorvente) tem a propriedade de assimilar em sua estrutura, determinadas moléculas (adsorbato) presente em um fluido (RUTHVEN,1984).

De acordo com Al-Zoubi *et al.* (2015), diversos são os materiais naturais passíveis de utilização para remoção de metais, em geral, os polímeros vêm merecendo atenção devido ao menor aumento na carga iônica da água tratada, menor volume de lamas e redução de custos de até 25-30%.

Dentro deste contexto, a presente dissertação tem como objetivo avaliar a eficiência na utilização de polímeros aniônicos a base de acrilamida para remoção do cádmio de um efluente sintético, variando a concentração da solução dos polímeros, pH da solução e temperatura do meio, utilizando um método de remoção de metais por dissolubilização seguida de floculação/filtração. Previamente, além dos testes com o Cd, foram realizados testes com outros metais pesados, Cr, Cu e Zn para avaliar a eficiência de remoção dos polímeros aniônicos. No entanto, as análises de remoção do metal Cd foram escolhidas para serem analisadas e estudadas neste trabalho, devido não ter sido encontrado na literatura nenhum estudo abordando a utilização destes polímeros na remoção deste metal.

Esta dissertação foi organizada em capítulos para melhor compreensão. No capítulo 1 tem-se a introdução que mostra uma apresentação sucinta do tema de estudo e objetivos, seguida da revisão bibliográfica, presente no capítulo 2, em que se faz uma abordagem teórica sobre o assunto estudado e o estado da arte que contempla os trabalhos desenvolvidos quanto a remoção de metais de efluentes. O terceiro capítulo mostra os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento deste trabalho. No capítulo quatro é apresentado os resultados e discussões para o efeito do pH na remoção do cádmio, isotermas de adsorção, análise estatística e avaliação do efeito da temperatura no processo de remoção do metal, e por fim, são apresentadas as conclusões presentes no capítulo cinco.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

2. Revisão bibliográfica

2.1 - Poluição

De acordo com Robinson (1986), a poluição pode ser definida, como toda matéria ou energia que, introduzido no meio ambiente, torna-se prejudicial ou perigosa para a saúde humana e para a própria natureza, criando condições adversas às atividades sociais, econômicas como também afetando as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente.

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

As indústrias são responsáveis pela produção de grande quantidade de resíduos em seus processos, sendo uma parte retirada pelas instalações de tratamento da própria indústria e outra parte despejada no meio ambiente, apresentando compostos inorgânicos contendo metais pesados que possuem um elevado potencial de toxicidade à saúde dos seres vivos. Daí a necessidade de se buscar novas alternativas ou otimizar processos para o tratamento de efluentes contaminados, visando uma melhor qualidade de vida para a humanidade (LINS, 2003).

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

Um dos fatores negativos reside no fato de que a maioria dos resíduos acaba naturalmente se acumulando nas águas, o que é preocupante, pois sem água de qualidade não existiria vida na terra. A contaminação das águas provoca vários distúrbios no equilíbrio ecológico do planeta, questionando assim as atitudes do homem em poluir o meio ambiente.

2.2 - Metais pesados

Metais pesados ocorrem como constituintes naturais da crosta terrestre e, portanto, são encontrados naturalmente em rochas e solos. Embora, não exista uma definição clara de um metal pesado, este termo é geralmente aplicado aos átomos que apresentam densidade atômica superior a 6 g/cm^3 .

Segundo Vunain *et al.* (2016), a toxicidade e as águas contaminadas por metais pesados têm sido estudadas extensivamente, pois representa riscos graves para a saúde. Íons de metais pesados são poluentes não biodegradáveis na água; eles têm a capacidade de persistir em ecossistemas naturais por longos períodos, acumular-se na cadeia alimentar e tecidos vivos, e a exposição prolongada a níveis elevados de metais pesados provoca várias doenças. Além disso, o descarte indiscriminado de resíduos domésticos (que contém metais pesados) e resíduos industriais nos ecossistemas aquáticos continua a ameaçar os organismos que habitam estes locais.

Assim, a necessidade de sua remoção das águas contaminadas e das águas residuais é atualmente uma das principais preocupações de regulamentação e acadêmica.

A seguir será feito um estudo das propriedades do cádmio, seus efeitos nocivos sobre os seres humanos e algumas técnicas empregadas para sua recuperação.

2.2.1 - Cádmio

Vunain *et al.* (2016) dizem que o cádmio é um metal pesado tóxico de preocupação ambiental e ocupacional. Sua toxicidade pode produzir defeitos ósseos, em seres humanos e animais.

Compostos de cádmio são utilizados na produção de pneus e plásticos em geral, respondendo por 20% de todo metal utilizado. Neste caso, o cádmio auxilia no aumento da resistência térmica destes produtos. Sua utilização em banhos eletrolíticos responde por 5% de sua aplicação, como pigmento na indústria de tintas tem-se 25%, na produção de ligas e semicondutores, 15% e na fabricação de baterias, 35%. O cádmio é usado numa grande variedade de processos e isso constitui uma elevada possibilidade de contato com o ser humano.

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

Portanto, devem ser tomadas medidas para reduzir a exposição ao cádmio na população em geral, a fim de minimizar os riscos à saúde.

2.3 - Métodos para remoção de metais pesados

De acordo com Vunain *et al.* (2016) muitos métodos são usados para a remoção de metais pesados a partir de efluentes, que incluem os processos convencionais, tais como precipitação química, troca iônica, separação por membrana e adsorção.

Na indústria, precipitação química é o processo de tratamento mais utilizado para a remoção de metais pesados de efluentes inorgânicos.

Neste processo, o metal é precipitado a partir da solução sob a forma de hidróxido. Depois de um ajuste do pH para as condições básicas, os íons metálicos dissolvidos são convertidos para a fase sólida insolúvel por meio de uma reação química com um agente coagulante tal como a cal. Cal e calcário são comumente empregados como agentes coagulantes, devido à sua disponibilidade e baixo custo. É, portanto, um método relativamente simples e econômico, com o inconveniente, porém, de gerar grandes quantidades de lodos.

A troca iônica é outro método utilizado na indústria para a remoção de metais pesados, devido às suas diversas vantagens, tais como eficiência de remoção, elevada capacidade de tratamento e cinética rápida. A troca iônica é o processo que envolve o contato entre uma fase fluida livre com uma fase sólida, particulada, que tem a propriedade de reter e guardar seletivamente, uma ou mais de uma entre as espécies contidas no fluido inicialmente. A limitação deste processo é que ele não pode lidar com soluções altamente concentradas.

Geralmente, a primeira etapa do tratamento de efluentes contendo metais pesados é a coagulação química a qual, provavelmente, influencia, significativamente, as etapas de tratamento subsequentes. Dada a importância deste processo de separação, é fundamental estudos do comportamento dos agentes coagulantes nesta etapa. Existem vários tipos de coagulantes de origem química e vegetal (PAVANELLI, 2001).

O uso de polímero mostra-se bastante eficaz observando o baixo custo da sua utilização, devido ao fato de ser utilizado em concentrações na ordem de ppm, além das facilidades na aplicação industrial do método de separação sólido-líquido por floculação/filtração, haja vista que tal método já é bastante conhecido e aplicado pela indústria de tratamento de efluentes.

2.3.1 - Adsorção

Em geral, a maior parte dos processos convencionais sofre algumas desvantagens que variam de incompleta remoção de poluentes ou requisitos de alto custo de energia à produção de lamas tóxicas. Porém, o método de adsorção é um dos mais efetivos no tratamento de remoção de metais pesados devido ao baixo custo dos adsorventes no mercado.

A adsorção é um dos processos mais promissores em relação aos métodos para remoção de metais pesados, porque é rápido e conveniente. Produz subprodutos não tóxicos, tem baixo custo inicial e é bastante simples em termos de design e operação da unidade de tratamento. A adsorção é atualmente o método mais eficaz para a remoção de metais pesados na água (VUNAIN *et al.*, 2016).

A teoria da adsorção é baseada na separação de componentes de uma mistura, tendo a transferência de massa como fenômeno físico. Na mistura, há um composto que está diluído na fase fluida, seja gás ou líquido, e um sólido, o adsorvente. Quando estas duas fases entram em contato, o composto que está diluído se difunde indo do seio da fase fluida para a superfície do adsorvente. A força motriz desta difusão é a diferença de concentração entre o seio da solução e a superfície do material sólido. No caso de um sistema de leito fixo ou fluidizado ou um sistema agitado, existe uma componente de difusão forçada originada pelo fluxo da fase fluida (RUTHVEN, 1984).

2.3.1.1 - Isotermas de adsorção

O estudo sobre o equilíbrio entre uma superfície sólida adsorvente e o adsorbato em um processo de adsorção, baseia-se na apresentação dos dados experimentais na forma de isotermas de adsorção. As formas mais utilizadas de representação desta distribuição de equilíbrio são as isotermas de Langmuir e Freundlich. Elas mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura.

Algumas formas mais comuns são mostradas na Figura 2.1 e cada uma representa características de um processo específico de adsorção.

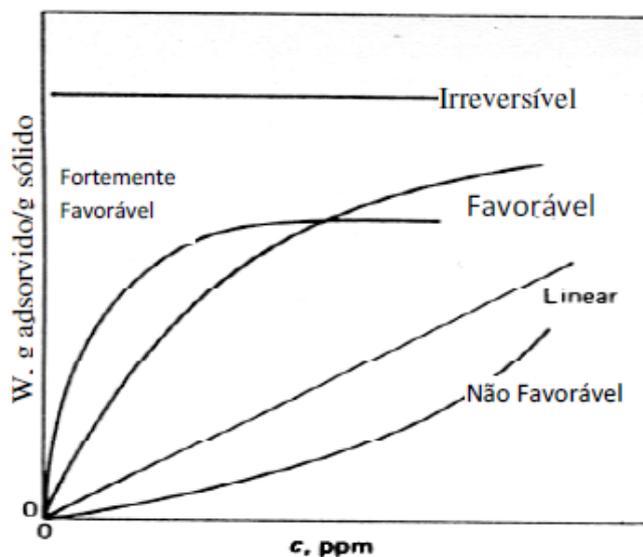


Figura 2.1 - Isotermas de adsorção.

Fonte: McCabe *et al.*, 2005.

Para a isoterma linear a capacidade de adsorção é proporcional à concentração em equilíbrio e não mostra um limite máximo para a capacidade do adsorvente. A isoterma côncava para baixo é bastante favorável ao processo de adsorção, pois é possível obter uma capacidade de remoção relativamente alta, mesmo em condições de baixa concentração de adsorbato na solução. Para as isotermas que apresentam a concavidade para cima observa-se o contrário, isto é, a capacidade de remoção é satisfatória em condições de alta concentração de adsorbato. A isoterma que apresenta um comportamento constante independente da concentração é um caso limite das isotermas favoráveis, ou seja, para valores muito baixos de concentração, são obtidas excelentes capacidades de remoção (McCABE *et al.*, 2005).

Isoterma de Langmuir

Este modelo baseia-se na hipótese do movimento das moléculas adsorvidas pela superfície do adsorvente, de modo que, à medida que mais moléculas são adsorvidas, há uma distribuição uniforme formando uma monocamada que recobre toda a superfície.

Esta forma de isoterma pode ser expressa pela Equação (1).

$$q_e = \frac{q_0 K C_e}{1 + K C_e} \quad (1)$$

Em que:

q_e = concentração na superfície do adsorvente;

q_0 = concentração de adsorbato adsorvida por quantidade de adsorvente;

C_e = concentração de equilíbrio do adsorbato na fase diluída.

K representa a constante de Langmuir. Os parâmetros K e q_0 são determinados a partir dos dados experimentais.

A equação de Langmuir pode ser linearizada por meio de transformações algébricas. Há três tipos possíveis de formas linearizadas:

- Recíproco: É o método mais comumente empregado. Sua utilização é mais adequada quando C_e é próximo de K , como pode ser visto pela Equação (2).

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_0 K} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_0} \quad (2)$$

- Dobro recíproco: Método recomendável para todas as faixas de concentração. Minimiza distorções por erros experimentais, podendo ser observada pela Equação (3).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_0 K} + \frac{C_e}{q_0} \quad (3)$$

- Scatchard: Tem como limitação o fato de empregar q_e em ambos os eixos, logo ele se torna adequado se os erros experimentais forem insignificantes. Esse método é sensível a efeitos de cooperação das ligações e interações não homogêneas, conforme Equação (4).

$$\frac{q_e}{C_e} = q_0 K - K q_e \quad (4)$$

Isoterma de Freundlich

Este modelo corresponde a uma formação de multicamadas do adsorbato sobre a superfície do adsorvente (OLIVEIRA *et al.*, 2009), sendo representada pela Equação (5).

$$q_e = K C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

Em que:

K = capacidade de adsorção;

$1/n$ = intensidade de adsorção.

Essa expressão pode ser linearizada sob a forma da Equação (6).

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6)$$

2.3.2 - Coagulação e Flocculação

De acordo com Floerger (2017), pode-se estudar o processo da coagulação a nível microscópico ou macroscópico. A nível microscópico é possível estudar a frequência das colisões entre partículas individuais e a taxa de formação de duplos, triplos, etc. Espera-se relacionar isto ao movimento difuso das partículas e à força entre elas. Se a coagulação continua tempo suficiente, os agregados ficam grandes o suficiente para serem visíveis macroscopicamente. Eles então são chamados flocos e se diferirem em densidade do meio circundante dissolve-se bastante rapidamente, deixando mais ou menos limpo o líquido sobrenadante. Se a densidade do floco é mais baixa que o líquido, o agregado se move para cima em um processo chamado desnatação.

O processo de coagulação busca desestabilizar as partículas suspensas devido a ações físicas e químicas entre o coagulante, a água e as impurezas. Esta desestabilização é essencialmente a neutralização da carga elétrica presente na superfície da partícula facilitando assim a aglomeração dos colóides, como pode ser visto na Figura 2.2.

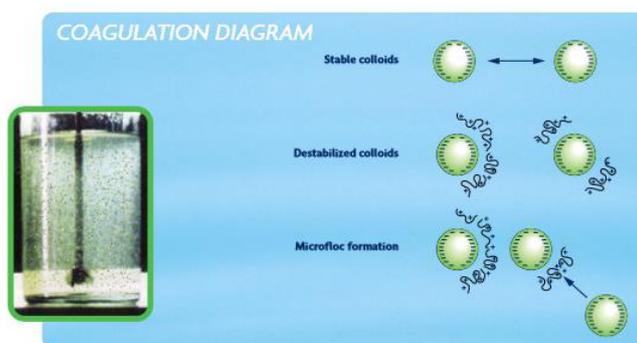


Figura 2.2 - Princípios básicos da coagulação.

Fonte: Floerger, 2017.

A floculação é ligada a coagulação, em que o choque entre as partículas desestabilizadas forma flocos que são removidos por decantação. Os polímeros dotados de cargas elétricas são denominados polieletrólitos, e vêm sendo utilizados como auxiliares de coagulação, pois aumentam o tamanho, resistência e densidade dos flocos, como também a velocidade de floculação e decantação; possibilitam a redução da dosagem de coagulante metálico e o residual de alumínio; e reduz o volume de lodo gerado, facilitando a desidratação do mesmo. O polieletrólito pode neutralizar as cargas das partículas suspensas ou adsorvê-las, permitindo a formação de pontes químicas.

Os floculantes, com os seus pesos moleculares muito elevados (cadeia monomérica longa) e o seu teor de carga, fixam as partículas e agregados desestabilizados ao longo da cadeia polimérica. Segue-se, durante o processo da floculação, um aumento no tamanho das partículas presentes na fase aquosa resultando na formação de flocos, como descrito na Figura 2.3. O tipo de ligação entre as partículas desestabilizadas e o floculante é principalmente ligações iônicas e ligações de hidrogênio.

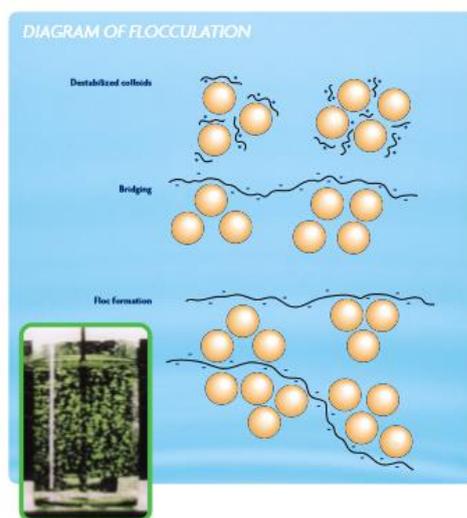


Figura 2.3 - Princípios básicos da floculação.

Fonte: Floerger, 2017.

2.3.2.1 - Desestabilização da suspensão por coagulação

A coagulação é a desestabilização de uma suspensão coloidal. Utilizando produtos com uma densidade de carga iônica elevada podem ocorrer dois tipos de mecanismos. O primeiro tipo, os cátions são adicionados à suspensão coloidal em quantidades iguais apenas para neutralizar as cargas negativas. A coagulação ocorre diretamente por neutralização de carga.

Este tipo de coagulação é amplamente utilizado no tratamento de água potável com cátions de ferro ou alumínio.

Um segundo tipo de coagulação é conseguido usando polímeros de baixo peso molecular (LMW = 20.000 a 1 milhão) com uma carga catiônica elevada. Quando este tipo de polímero está em contato com partículas aniônicas, as suas cadeias podem ser totalmente adsorvidas sobre uma parte da superfície das partículas coloidais formando assim regiões de natureza catiônica. Esta adsorção de íons com carga oposta reduz o potencial de superfície e a proteção das partículas. Tornando-se verdadeiros dipolos, estas partículas são atraídas e colidem umas com as outras. As forças de Van der Waals entram em ação, ligando as duas partículas e desestabilizando a suspensão. Coagulação por este tipo de mecanismo geralmente tem graus mais elevados de agregação do que aqueles do mecanismo de neutralização elétrica simples.

2.3.2.2 - Desestabilização da suspensão por floculação

A floculação é a desestabilização de uma suspensão coloidal hidrofóbica por ligação entre partículas coloidais usando cadeias de polímeros longas. Isto requer a utilização de polímeros com um peso molecular elevado (superior a 1 milhão) e tem dois passos principais, formação e crescimento de flocos. Para formar flocos, os polímeros agem essencialmente através de um mecanismo de adsorção irreversível dos coloides ao longo da sua cadeia molecular.

O efeito deste mecanismo depende das concentrações de polímero e de partícula e do tamanho de partícula. Se um excesso de polímero cobre a superfície da partícula, a mesma será novamente isolada e a suspensão será reestabilizada.

2.3.2.3 - Eficiência da coagulação e floculação

A eficiência da coagulação e floculação é essencialmente medida pelo tamanho dos flocos e suas características, pela quantidade de matéria floculada ou coagulada em suspensão e pela turvação do líquido sobrenadante. Estes vários parâmetros dependem das características específicas dos flocos. Para medir a eficiência da floculação, é portanto necessário realizar ensaios de acordo com o processo de separação utilizado. Alguns parâmetros que influenciam a eficiência da coagulação e floculação são, influência das partículas, dos polímeros, da mistura de polímeros na solução, do pH e temperatura da solução e influência da natureza orgânica da suspensão.

2.4 - Polímeros

Polímero é uma macromolécula, de massa molar da ordem de 10^3 a 10^6 , que possui em sua estrutura unidades químicas repetidas (meros). Os meros são estruturas menores chamadas de monômeros e a união de vários monômeros forma um polímero. O processo no qual os monômeros reagem para formar um polímero é chamado de polimerização. Os monômeros são interligados por ligações primárias fortes. Essas ligações são intramoleculares e, geralmente, covalentes. Por outro lado, as distintas cadeias poliméricas ou segmentos de uma mesma cadeia se atraem por forças secundárias fracas, ditas intermoleculares (CANEVAROLO, 2002).

As forças intramoleculares, covalentes e fortes vão determinar, através do arranjo das unidades de repetição, a estrutura química e o tipo de cadeia polimérica, incluindo o tipo de configuração. Essas também vão influenciar na rigidez/flexibilidade da cadeia polimérica e conseqüentemente do polímero, assim como na sua estabilidade (térmica, química, fotoquímica, etc).

As forças intermoleculares fracas vão determinar decisivamente a maioria das propriedades físicas do polímero: temperatura de fusão cristalina, solubilidade, permeabilidade a gases e vapores, deformação e escoamento, envolvendo em todos os casos a quebra e a formação de ligações intermoleculares. Quanto mais fortes forem essas forças, maior a atração entre as cadeias, tornando-se mais difícil todo e qualquer evento que envolva a separação e/ou fluxo de uma cadeia sobre a outra (CANEVAROLO, 2002).

Os polímeros podem ser sintéticos ou de origem natural, homopolímero ou copolímero (aleatório ou estatístico, alternado, em bloco, enxertado ou grafitizado) de acordo com a variedade de meros e as suas cadeias podem ser lineares, ramificadas ou reticuladas (CAULFIELD *et al.*, 2003; MA *et al.*, 2003). Exemplos de polímeros naturais são os polissacarídeos e as proteínas, e de polímeros sintéticos incluem a maioria dos plásticos e adesivos.

As propriedades características dos polímeros dependem dos monômeros que os constitui, assim como a polaridade. A polaridade das unidades de monômeros é base para as categorias de polímeros sintéticos. Dentre esses estão os polímeros não polares, como o poliestireno, por exemplo, os polares e insolúveis em água, como o acetato de polivinila, os polímeros solúveis em água, como o álcool polivinílico, e os polímeros ionizáveis ou polieletrólitos, como o ácido poliacrílico, por exemplo.

Estes polímeros são largamente utilizados em diversas aplicações industriais, tais como floculantes, para promover a purificação da água; viscosificantes, em formulação de tintas; nos

cosméticos, devido aos efeitos polieletrólíticos e dos grupos hidrofóbicos; e na recuperação avançada de petróleo, como modificadores de mobilidade da água.

No presente trabalho, foram utilizados polímeros aniônicos a base de acrilamida para avaliar a remoção do cádmio de um efluente sintético.

2.4.1 - Poliacrilamida

Poliacrilamida é o termo atribuído aos polímeros que contém o monômero acrilamida como principal constituinte. Em geral, os polímeros contendo acrilamida são homopolímeros neutros, aniônicos (gerados pela hidrólise parcial dos grupamentos amida) ou modificados quimicamente. A poliacrilamida é classificada como um polímero sintético, hidrossolúvel e de cadeia flexível. É um sólido branco, quebradiço, contendo, geralmente, 5-15% de umidade. O pó é higroscópico, podendo tornar-se ainda mais higroscópico com o aumento do caráter iônico do polímero. A poliacrilamida pode ser obtida a partir da polimerização do monômero acrilamida via radical livre ou através da copolimerização entre dois ou mais monômeros (HAVEROEN *et al.*, 2005). Algumas propriedades físicas da poliacrilamida neutra são listadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Propriedades da poliacrilamida neutra.

Polímero	Massa específica (g/cm ³)	Solventes	Não-solventes
Poliacrilamida	1,302	água etileno glicol formamida	acetona hidrocarbonetos éteres álcool

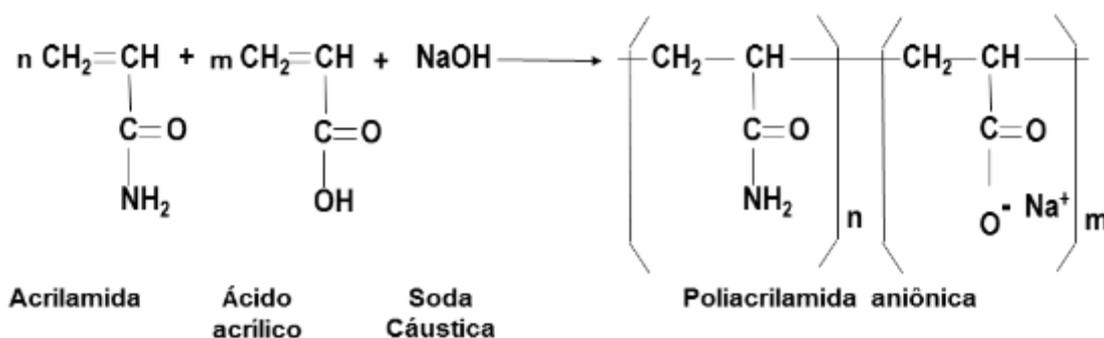
Fonte: (LIPP & KOZAKIEWICZ, 1991).

A poliacrilamida aniônica é utilizada na floculação de partículas sólidas de minérios ou do tipo hidróxidos e coloides, e para a clarificação da água de lavagem no tratamento de matérias primas minerais, tais como carvão, pedra, rochas de sal, areia, cascalho e argila. Também é utilizada nas indústrias de produção e processamento de metais e na indústria química. Outras aplicações incluem o tratamento de águas superficiais e subterrâneas, e de todo tipo de efluentes aquosos depois de serem tratados previamente com substâncias formadoras de hidróxidos, além de que é utilizada nos fluidos de perfuração. O modo de ação baseia-se na troca iônica entre as cargas distribuídas na cadeia do polímero, que se apresentam em solução

aquosa, e as cargas na superfície das partículas suspensas na solução. A superfície das partículas é desestabilizada permitindo assim, a coagulação e floculação (DIPA QUÍMICA, 2017).

As várias aplicações da poliacrilamida podem ser atribuídas aos seguintes fatores: versatilidade na densidade de cargas (o polímero pode ser neutro, catiônico ou aniônico); possibilidade de inclusão de grupos hidrofóbicos na cadeia polimérica; obtenção de polímeros de massas molares diversas; soluções de alta viscosidade e formação de ligações de hidrogênio fortes com partículas minerais (HAVEROEN *et al.*, 2005).

A reação para obtenção de uma poliacrilamida aniônica é descrita conforme Figura 2.4.



Sendo $m = 0$, a poliacrilamida é não-iônica

Figura 2.4 - Molécula de poliacrilamida aniônica.

Fonte: Floerger, 2017.

2.4.2 - Influência dos polímeros

A natureza do polímero é o elemento principal na floculação. Neste caso, três características principais se destacam, são elas, o peso molecular, a concentração e a carga iônica. Em geral, a eficiência do polímero é mais relevante quanto maior for sua cadeia molecular, o comprimento da cadeia dependendo do peso molecular e da configuração espacial da molécula. Quanto mais longa a cadeia, maior será a possibilidade de criar pontes e menor a quantidade de polímero utilizada para o mesmo resultado.

No entanto, as cadeias moleculares não devem ser demasiadamente longas, uma vez que a sua eficiência é limitada por problemas de difusão na solução e de impedimento estérico. Além disso, o aumento do comprimento da cadeia tem o efeito de aumentar a viscosidade da solução e o tempo necessário para dissolver o polímero.

2.4.3 - Influência da mistura de polímeros na solução

As condições sob as quais o polímero é misturado na solução são fundamentais para conseguir uma boa coagulação e floculação. Uma vez que as reações de adsorção são irreversíveis e muito rápidas, a qualidade da mistura deve ser suficientemente elevada para permitir uma rápida difusão do polímero na suspensão. Além disso, uma vez que os polímeros são geralmente utilizados na forma concentrada e em pequenas quantidades, eles devem ser distribuídos uniformemente em todo o meio.

Por conseguinte, tem de ser encontrado um planejamento experimental de modo que, dependendo dos pontos em que o polímero é injetado, a qualidade da mistura seja satisfatória sem quebrar os flocos que se formam. Porque, acima de um certo tamanho, os flocos tornam-se muito sensíveis ao cisalhamento. Devido à sua resistência intrínseca ao cisalhamento, os flocos podem quebrar e tornar-se menores ou mesmo partículas individuais. Ao longo do tempo, estabelece-se um equilíbrio entre a formação e o desaparecimento dos flocos.

2.5 - Estado da arte

El-Kafrawy *et al.* (2016) estudaram a capacidade de remoção de cobre e chumbo a partir de soluções aquosas utilizando a β -ciclodextrina que foi modificada quimicamente por dois métodos: esterificação (carboximetil- β -ciclodextrina) e eterificação (poli (etilenoglicol) β -ciclodextrina). Foram estudados os efeitos do pH, concentração do íon metálico, temperatura e tempo de contato. O pH da solução influenciou muito a adsorção de íons metálicos. Enquanto que a temperatura ótima da solução para atingir a máxima adsorção foi de 45° C. E o tempo de 45 min foi necessário para ser obtido a máxima adsorção. Foi realizado um estudo comparativo entre a eficiência das β -ciclodextrinas modificadas e suas nanopartículas magnéticas na remoção de alguns metais pesados. Verificou-se que a CD modificada com PEG é mais eficiente do que as modificadas com carboxi-metilo porque a afinidade metálica da cadeia PEG é maior do que a afinidade metálica do grupo carboxi-metilo. Os dados ainda revelam que a tendência do β -CD modificada para Pb^{2+} é mais pronunciada do que para o Cu^{2+} .

Zhao *et al.* (2016) estudaram o adsorvente magnético $Fe_3O_4-MnO_2$ que foi sintetizado por um processo hidrotérmico para remover Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} da água. As isotermas de adsorção, o estudo da cinética e o efeito do pH foram empregados para investigar o comportamento de adsorção. A isoterma de Sips foi o modelo mais adequado para descrever a adsorção de Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} em $Fe_3O_4-MnO_2$. Enquanto que os modelos Temkin,

Redlich-Peterson e Langmuir apresentaram maior grau de adaptação ao Ni^{2+} . A percentagem de remoção aumentou com o pH da solução e quase todos os íons metálicos foram removidos a pH 10,0. As capacidades de adsorção máxima de Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} foram 208,17 mg/g, 111,90 mg/g, 169,90 mg/g, 100,24 mg/g e 55,63 mg/g, respectivamente. O modelo de pseudo-segunda ordem ($R^2 > 0,99$) foi melhor ajustado aos dados cinéticos do que o modelo de pseudo-primeira ordem. O processo de adsorção foi principalmente por troca iônica e complexação.

Al-Zoubi *et al.* (2015) estudaram a remoção dos metais pesados, Zn, Pb, Mn, Ni e Cd, a partir dos polímeros comerciais, álcool polivinílico, polietileno glicol e quitosana, pelo processo de flotação por ar dissolvido (DAF) que tem sido amplamente utilizado para tratamento de águas residuais. Os resultados mostraram que a quitosana obteve melhor resultado na remoção de Cd (29%), Ni (27%), Mn (31%) e Pb (29%). A remoção do Zn não foi boa para nenhum tipo de polímero.

Huang *et al.* (2015) abordaram a remoção dos metais Co, Cu, Ni, Pb, Fe, Cd, Zn e Mn a partir do processo de ultrafiltração com o polímero polivinilamina. As interações de coordenação entre o polímero e os metais pesados foram investigadas com o UV visível. A uma dosagem de 0,1% em peso, as remoções dos metais, Pb, Cu e Fe alcançaram 99%.

Cegłowski & Schroeder (2014) estudaram a remoção de Cu, Cd, Cr, Ni e Co, variando os parâmetros de concentração inicial dos íons, tempo de contato, temperatura e o pH através de polímeros. Os polímeros foram sintetizados, sendo que a composição e as propriedades dos polímeros foram obtidas por espectroscopia de RMN, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, análise elementar, análise termogravimétrica e a calorimetria de varrimento. Os melhores dados de equilíbrio foram representados pela isoterma de Langmuir. A capacidade de absorção dos polímeros variou entre 0,24 mmol (Co) e 1,48 mmol (Cu) por 1 g de polímero.

Nunes (2012) avaliou a extração do cobre com polímeros a base de acrilamida através do processo de floculação seguido de filtração. Para isto foram utilizados polímeros a base de acrilamida, com vários graus de ionicidade, que é o parâmetro analisado sobre a extração do cobre. Os parâmetros temperatura, pH, concentração da solução de cobre e velocidade de agitação foram mantidos constantes. O percentual de remoção de cobre variou entre 63% a 97%, observando-se que os polímeros com maior carga iônica foram os responsáveis pelo maior percentual de extração do metal.

Heidmann & Calmano (2010) verificaram o desempenho de um sistema de eletrocoagulação do Ni, Cu e Cr extraídos de um efluente de galvanoplastia. Foi analisada a

influência de vários parâmetros, tais como: material e arranjo do eletrodo, pH inicial e a carga da corrente aplicada nos resultados da eficiência na eletrocoagulação. Os melhores resultados obtidos (2 g/L de Ni, 2,5 g/L de Cu e 0,7 g/L de Cr em pH 1,5), foram alcançados com uma combinação de eletrodos de Fe e Al num pH inicial 5,0. Os autores concluíram que o aumento gradual na corrente elétrica acelera o processo de remoção, conseguindo concentrações de metais residuais, após 180 minutos, de 1,5 mg/L de Cr, 6,5 mg/L de Cu e 65,3 mg/L de Ni.

Guinesi *et al.* (2007) avaliaram a adsorção de íons de Cu (II) por quitosana utilizando uma coluna num sistema de fluxo hidrodinâmico fechado. As capacidades de adsorção em função do tempo de contato dos íons de cobre (II) e da quitosana foram determinadas pela variação da força iônica, temperatura e fluxo da solução de metal. O modelo de Langmuir reproduziu os dados isotérmicos de adsorção melhor do que o modelo de Freundlich. Os dados cinéticos experimentais correlacionam-se adequadamente com a reação cinética de segunda ordem para todo o conjunto de condições de adsorção experimental.

Lee *et al.* (2005) removeram e recuperaram cobre, zinco, cádmio e cromo de um lodo gerado por um processo de galvanoplastia. Estudaram a cinética de extração dos metais num reator de batelada utilizando ácido nítrico e cítrico numa velocidade de agitação constante de 150 rpm. Variaram a concentração de metal entre 0,02 a 0,10 M numa temperatura de 25 a 85 °C para o ácido nítrico e 25 a 95 °C para o ácido cítrico e o tamanho das partículas do lodo. Adotaram o modelo cinético para mostrar que a remoção aumentou com a concentração do ácido e com a temperatura e diminuiu com o aumento de tamanho da partícula do lodo.

Silva (2005) estudou a remoção do cádmio de efluentes sintéticos utilizando argilas bentonitas pelo processo de adsorção. As argilas foram obtidas da jazida Primavera no município de Boa Vista/PB e do estado de Pernambuco. Ambas passaram por um tratamento térmico a temperaturas entre 100 e 500 °C durante 24 horas e foram caracterizadas quanto a área superficial, análises químicas e difração de raio-x. Com relação a percentagem de remoção do Cd²⁺, a argila Primavera atingiu 88,20% contra 82,17% apresentado pela argila Pernambuco. Isto ocorreu em função da argila Primavera apresentar área superficial cerca de 25% maior que a argila de Pernambuco. Os modelos estudados se ajustaram satisfatoriamente aos dados experimentais, no entanto para a argila Primavera o melhor ajuste foi obtido utilizando-se o modelo linearizado de Langmuir, enquanto a argila de Pernambuco se ajustou melhor ao modelo linearizado de Freundlich.

Jimenez *et al.* (2004) investigaram o processo de adsorção de cromo (III), níquel (II), cádmio (II) e manganês (II) em efluentes aquosos sintéticos. A zeólita natural escolécita mostrou a capacidade de absorver os metais pesados testados na ordem Cr (III) > Cd (II) > Ni

(II)> Mn (II), o que poderia estar relacionado com a valência e o raio de hidratação do cátions metálicos. Foi também avaliada a influência da temperatura (25, 40 e 60 °C) e valor do pH (de 4, 4,5, 5, 5,5 e 6). Verificou-se que a adsorção aumentou substancialmente quando a temperatura foi aumentada para 60 °C, o que foi demonstrado pelos valores das constantes de velocidade e das energias de ativação nos ensaios realizados. O pH também influencia na adsorção dos metais, pois um aumento no pH diminui a competição dos cátions metálicos com os íons H⁺ pelos sítios de troca da escolecita. A capacidade máxima de adsorção foi observada a pH 6.

Capítulo 3

Metodologia

3. Metodologia

3.1 - Equipamentos

Os equipamentos que foram utilizados para o desenvolvimento deste trabalho são:

- Espectrofotômetro de absorção atômica (SpectraA – 20 plus, VARIAN);
- Bomba de vácuo (Primatec);
- Balança analítica (Shimadzu AUW 220D);
- pHmetro (Digimed DM-22);
- Agitador magnético (Fisatom mod. 752);
- Banho termostático (Koehler);
- Vidrarias em geral.

3.2 - Reagentes

O reagente que foi utilizado é um sal hidratado, sulfato de cádmio CRQ ($\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$), solúvel em água e os polímeros a base de acrilamida.

Os polímeros obtidos comercialmente são produzidos pela empresa francesa SNF FLOERGER. Os polímeros orgânicos sintéticos são flocculantes e têm peso molecular muito alto. São geralmente encontrados na forma de pós-secos e possuem alta solubilidade em água, inclusive, a temperatura ambiente. Porém, a solubilização não ocorre instantaneamente, ao colocar o polímero em contato com a água destilada, há uma formação de grumos, logo estabeleceu-se um período de 24 horas de repouso para esta solução, até se obter um meio completamente translúcido, com considerável elevação da viscosidade.

Cada polímero possui ionicidade específica, parâmetro muito importante na análise da sua ação em relação ao cátion metálico. Os polímeros são mostrados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Valores das ionicidades dos polímeros utilizados.

Polímeros	Carga Iônica (% molar)
AN 905 SH	5
AN 934 SH	30
AN 977 SH	70

Fonte: Floerger, 2017.

3.2.1 - Preparo das soluções sintéticas de metal e polímeros

Inicialmente, foram pesadas as quantidades necessárias do sal de metal e polímeros para se obter soluções nas concentrações de 100 e 1000 ppm, respectivamente. Dissolveram-nas em água destilada e foram colocadas em balões volumétricos para aferição do menisco.

3.3 - Procedimento experimental

Foram avaliados três parâmetros no processo de remoção dos cátions metálicos com o objetivo de verificar se existe efeito significativo, são eles, concentração da solução dos polímeros, pH da solução e temperatura do meio.

3.3.1 - Concentração

Nessa primeira etapa, as duas soluções foram misturadas em um béquer de 250 mL, uma de cátion metálico a 100 ppm e outra de polímero a 1000 ppm, sob agitação durante 5 minutos. Testes iniciais mostraram que o tempo de contato era o suficiente para promover a formação dos flocos e promover a remoção dos cátions metálicos em solução. Esse período de agitação foi dividido em duas etapas, inicialmente a solução foi exposta a uma agitação intensa para promover um maior contato dos reagentes, em seguida, a mistura foi colocada em agitação lenta para proporcionar a atração das partículas permitindo a formação dos flocos. Na Figura 3.1 é possível visualizar os flocos obtidos após o período de agitação da mistura das soluções de metal e polímero.

O volume da solução de cátion metálico foi mantido constante e o volume da solução de polímero variando, com o objetivo de obter concentrações diferentes em cada amostra.

Conseqüentemente, houve uma diluição ao adicionar uma solução na outra, modificando a concentração final da mistura.



Figura 3.1 - Flocos formados após a agitação.

Fonte: Autor.

A Tabela 3.2 mostra os volumes que foram utilizados para cada ensaio, bem como as concentrações obtidas após a mistura das soluções de metal e polímero.

Tabela 3.2 - Volumes das soluções (metal e polímero) e suas concentrações após a mistura.

Amostra	V_{metal} (mL)	C_{metal} (ppm)	V_{polímero} (mL)	C_{polímero} (ppm)
1	100	74,07	35	259,26
2	100	75,76	32	242,42
3	100	77,52	29	224,81
4	100	79,36	26	206,35
5	100	81,30	23	187
6	100	83,33	20	166,67
7	100	85,47	17	145,3
8	100	87,72	14	122,81
9	100	90,09	11	99,1
10	100	92,59	8	74,07
11	100	95,24	5	47,62

Fonte: Autor.

3.3.2 - pH

Para análise de remoção do metal variando o pH, foram feitos ensaios utilizando os valores de 4, 7 e 10, à temperatura ambiente. O procedimento experimental é semelhante ao anterior, divergindo pela adição de uma quantidade específica de gotas de NaOH 1M ou HCl 0,1 M para controlar o pH no valor desejado. No momento que foi realizada a mistura das soluções de metal e polímero, o pH foi ajustado e o sistema foi colocado sob agitação durante 5 minutos, obedecendo as etapas de agitação.

3.3.3 - Temperatura

Foram realizados ensaios laboratoriais variando a temperatura em um banho termostático, conforme Figura 3.2. As temperaturas analisadas foram 25, 45 e 65 °C. Para realização destes ensaios foi mantido o pH natural da solução, que era aproximadamente igual a 6,0. Inicialmente, o banho termostático foi regulado na temperatura e agitação desejadas, e em seguida, foi feita a mistura das soluções de metal e de polímero em uma proveta de 100 mL. Neste caso, o volume utilizado para a solução de metal foi constante (50 mL) e para a solução de polímero foi utilizado a metade do volume de cada amostra apresentada na Tabela 3.2. Logo após esse procedimento, a proveta foi imersa em local apropriado no equipamento sob agitação por um período de 5 minutos.



Figura 3.2 - Banho termostático utilizado para análise da variação de temperatura.

Fonte: Autor.

3.4 - Determinação da concentração do metal residual

Ao final de cada etapa, considerando os três parâmetros que foram estudados para a remoção do metal pesado, foi retirada alíquotas de todas as amostras para serem filtradas utilizando-se bomba de vácuo, juntamente com um aparato experimental composto por kitassato, funil e papel de filtro quantitativo. Os filtrados foram encaminhados para análise no espectrofotômetro de absorção atômica a fim de quantificar o metal residual. Para que as concentrações dos metais fossem determinadas pela análise do equipamento, foi necessário realizar um procedimento de preparar os padrões, fazendo a diluição da solução do metal que foi analisado com concentrações que se enquadrassem dentro da faixa de análise, segundo o manual do equipamento, como pode ser visto na Figura 3.3.



Figura 3.3 - Espectrofotômetro de absorção atômica.

Fonte: Autor.

A determinação da concentração do metal residual das amostras filtradas foi calculada a partir da curva de calibração construída com os valores de absorbância lidas pelo equipamento. A equação que descreve essa curva relaciona a concentração do metal estimada com o valor de absorbância. Em posse desses valores de absorbância de cada amostra, foi possível calcular a

concentração de metal existente na solução. Após realizada essas análises, foi possível calcular a porcentagem de metal adsorvido (%Rem), como descrito na Equação (7).

$$\%Rem = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) * 100 \quad (7)$$

Em que:

%Rem = porcentagem de remoção do metal;

C₀ = concentração inicial de metal (ppm);

C = concentração final (ppm).

A concentração de soluto adsorvido sobre a superfície do adsorvente foi determinada utilizando o balanço de massa de adsorbato, representada pela Equação (8). Neste caso foi denominado de adsorvente o polímero que é o formador da fase sólida, o adsorbato é o metal e a fase fluida é a água.

$$q = \frac{C_0 - C}{m_a} * V \quad (8)$$

Em que:

V = volume da solução (mL);

m_a = massa de adsorvente.

3.5 - Modelagem matemática

Após realizadas todas as análises de remoção dos metais estudados neste trabalho, os dados obtidos experimentalmente foram avaliados em relação aos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich. Para isso, foram aplicadas as Equações (1) e (5) para avaliar se a interação dos metais com os polímeros obedece as isothermas de Langmuir e Freundlich.

3.6 - Planejamento experimental

O modelo fatorial foi do tipo 3². Escolheram-se duas combinações de variáveis do processo as quais foram analisadas, levando-se em consideração o seu efeito sobre a porcentagem de remoção de cádmio pelos polímeros em estudo.

Foram realizados dois planejamentos experimentais, inicialmente as variáveis escolhidas foram a ionicidade dos polímeros x pH do meio. Logo após, foi analisado o planejamento da ionicidade dos polímeros x temperatura. A variável resposta foi o percentual de cádmio removido em ambos os casos. Os valores para os níveis -1, 0 e +1 estão dispostos nas Tabelas 3.3 e 3.4, respectivamente.

Tabela 3.3 - Valores dos níveis utilizados para as variáveis ionicidade e pH.

Níveis	Variáveis	
	Ionicidade (%)	pH
-1	5	4
0	34	7
+1	77	10

Fonte: Autor.

Tabela 3.4 - Valores dos níveis utilizados para as variáveis ionicidade e temperatura.

Níveis	Variáveis	
	Ionicidade (%)	Temperatura (°C)
-1	5	25
0	34	45
+1	77	65

Fonte: Autor.

Devido ao modelo fatorial escolhido para análise das variáveis ter sido o mesmo, consequentemente a matriz codificada utilizada nos planejamentos experimentais é a demonstrada na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 - Matriz codificada do planejamento experimental 3².

Amostra	Ionicidade (%)	pH/Temperatura (°C)
1	-1	-1
2	+1	-1
3	0	-1
4	-1	+1
5	+1	+1
6	0	+1
7	-1	0
8	+1	0
9	0	0

Fonte: Autor.

A influência das variáveis sobre a resposta foi analisada com o auxílio do software STATISTICA 7.0, fornecendo modelos matemáticos para representar o processo de remoção.

Capítulo 4

Resultados e discussões

4. Resultados e discussões

4.1 - Avaliação do efeito do pH na remoção do cádmio

Ao adicionar NaOH 1 M para modificar o pH natural da solução de metal, foi observado que ocorria a precipitação sob a forma de hidróxidos do mesmo, ocasionando na remoção do metal em solução, ou seja, para cada valor específico de pH estudado, têm-se um percentual de remoção, respectivo. A Figura 4.1 mostra a porcentagem de remoção do cádmio com a variação do pH, sem a adição de polímero.

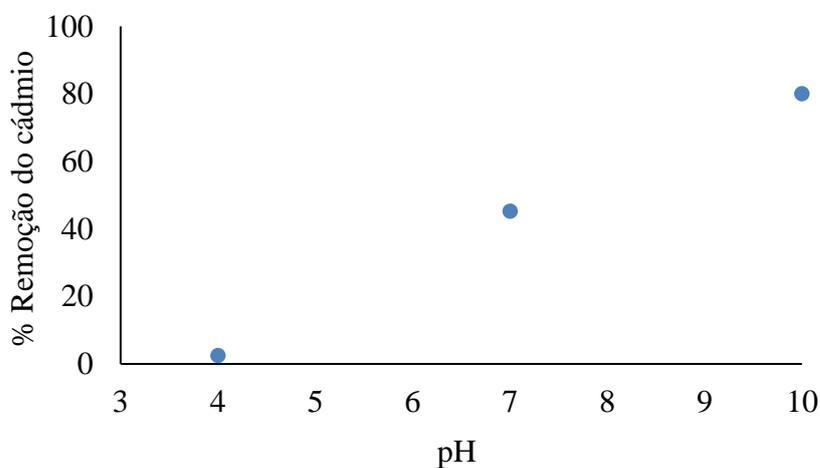


Figura 4.1 - Curva do percentual de remoção do cádmio em relação ao pH.

Fonte: Autor.

Com o objetivo de avaliar o percentual de remoção do cádmio para cada polímero estudado foram construídas curvas que mostram a relação da eficiência de remoção do metal com a concentração inicial de polímero quando variava o pH do processo. Os resultados da remoção do cádmio encontram-se nas Figuras 4.2, 4.3 e 4.4, respectivamente.

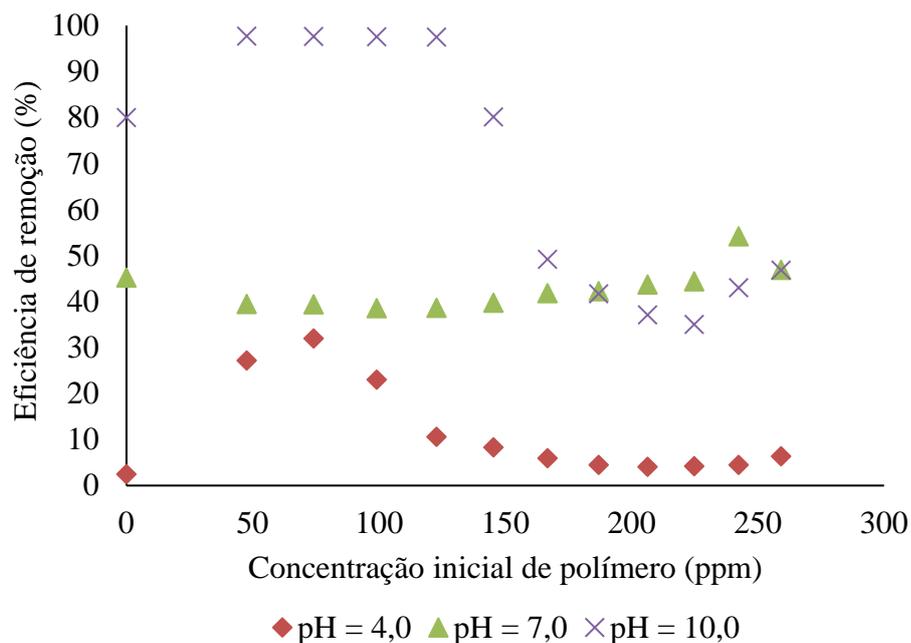


Figura 4.2 - Curva do percentual de remoção do cádmio em relação a concentração inicial do polímero AN 977 SH variando o pH.

Fonte: Autor.

Analisando a Figura 4.2 é possível observar que a eficiência de remoção do metal cádmio é favorecida quando se aumenta o pH. Para a faixa de pH igual a 7 a remoção atingiu percentuais em torno de 50%. Quando o meio se torna mais alcalino, a eficiência de remoção aumentou significativamente. Entretanto, a remoção do cádmio não ocorre somente devido a ação dos polímeros. A partir da Figura 4.2 é possível observar os pontos em que a concentração de polímero é nula, e há uma porcentagem de remoção chegando a 80% para o pH igual a 10,0.

Porém, é observado que a remoção sofre um declínio quando se aumenta a concentração de polímero com alta ionicidade, possivelmente isto ocorre devido a solubilização do metal na solução.

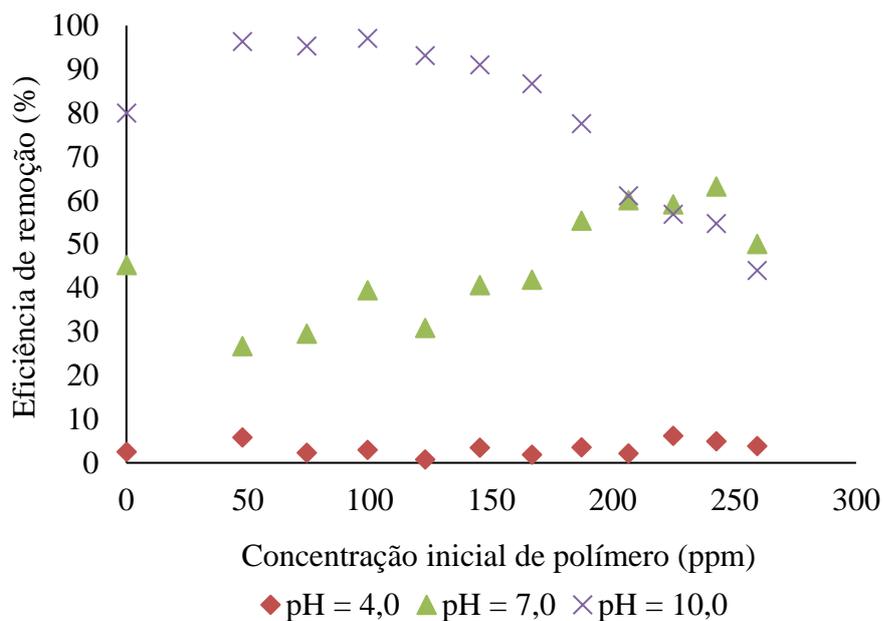


Figura 4.3 - Curva do percentual de remoção do cádmio em relação a concentração inicial do polímero AN 934 SH variando pH.

Fonte: Autor.

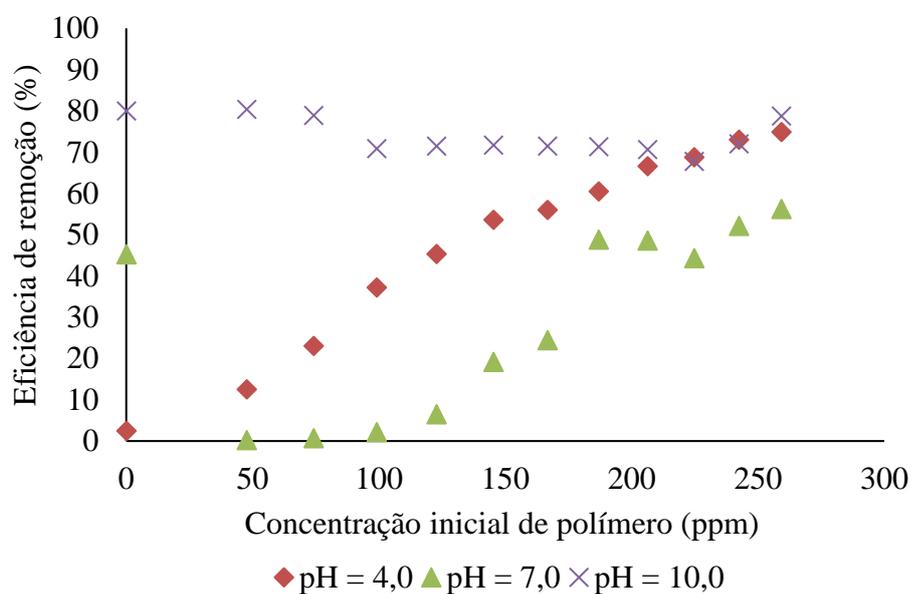


Figura 4.4 - Curva do percentual de remoção do cádmio em relação a concentração inicial do polímero AN 905 SH variando o pH.

Fonte: Autor.

Pode-se observar através das Figuras 4.3 e 4.4 que as mesmas possuem divergências nas curvas de pH = 10, em que, para o polímero 934 a remoção atinge percentuais em torno de 97%,

caindo para 44% quando a concentração de polímero aumenta para 260 ppm, enquanto que para o polímero 905, a remoção se mantém estável em uma faixa de 80%. Porém, como já foi observado anteriormente, estes percentuais de remoções dos íons cádmio não são causados apenas pela ação dos polímeros, mas o efeito do pH contribui, sendo comprovado pelos pontos em que a concentração de polímeros é nula.

Em pH neutro, o percentual de remoção aumenta com o aumento da concentração inicial de polímeros, estando relacionado às ionicidades que são relativamente baixas, ou no caso do 905, praticamente nula.

Porém, é necessário destacar o fato de que polímeros com grau de ionicidade nula atingirem valores de remoção diferentes de zero indica que esta não ocorre somente pela interação do par eletrônico disponível no grupo amina do polímero com o metal, mas por outro processo de interação do cátion metálico com o par eletrônico do grupo carboxílico presente na estrutura dos polímeros.

Outro fato a ser destacado, é a eficiência de remoção ter sido favorecida em pH ácido para o polímero com menor ionicidade. Os polímeros fortemente aniônicos são muito eficazes em meio básico, mas o seu desempenho não é tão bom em meio ácido porque os grupos carboxilato/carboxílico não se dissociam em tal meio. Os polímeros não iônicos ou moderadamente catiônicos são os que apresentam melhores resultados em meio ácido.

4.2 - Isotermas de adsorção

Inicialmente, foram avaliados os resultados experimentais aplicando-os nas isotermas de Langmuir, Equação (1) e de Freundlich, Equação (5). Porém, para o modelo de Freundlich não foram obtidos bons resultados, ou seja, este modelo não se ajustou aos dados experimentais. Portanto, serão mostrados apenas os resultados para o modelo de Langmuir. Ceglowski & Schroeder (2014) estudaram a remoção de Cu, Cd, Cr, Ni e Co, variando os parâmetros de concentração inicial dos íons, tempo de contato, temperatura e o pH através de polímeros. Os melhores dados de equilíbrio foram representados pela isoterma de Langmuir.

4.2.1 - Isoterma de Langmuir

As isotermas para os polímeros AN 977 SH, AN 934 SH e AN 905 SH a diferentes valores de pH, foram linearizadas para o modelo de Langmuir dado pela Equação (4). Os resultados encontram-se nas Figuras 4.5 a 4.13.

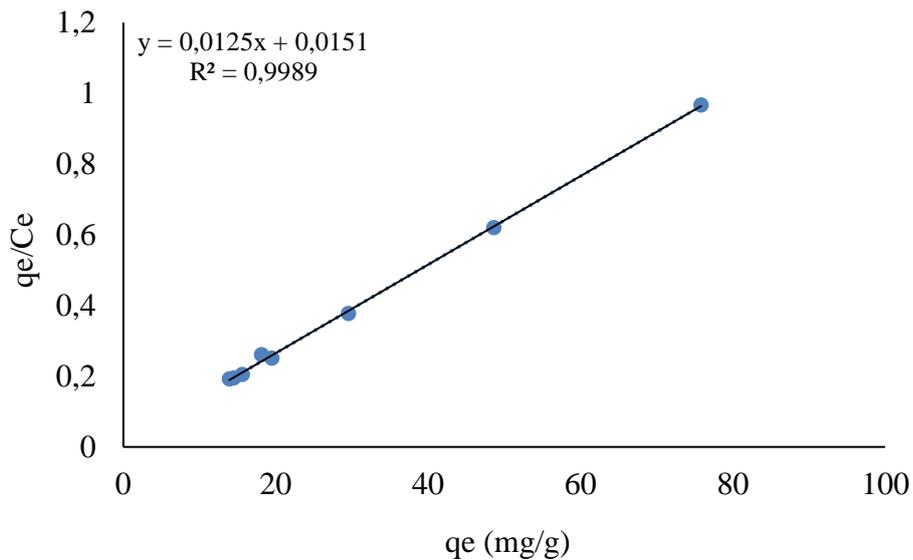


Figura 4.5 - Linearização da isoterma de adsorção de cádmio para o polímero AN 977 SH com o pH = 4.
 Fonte: Autor.

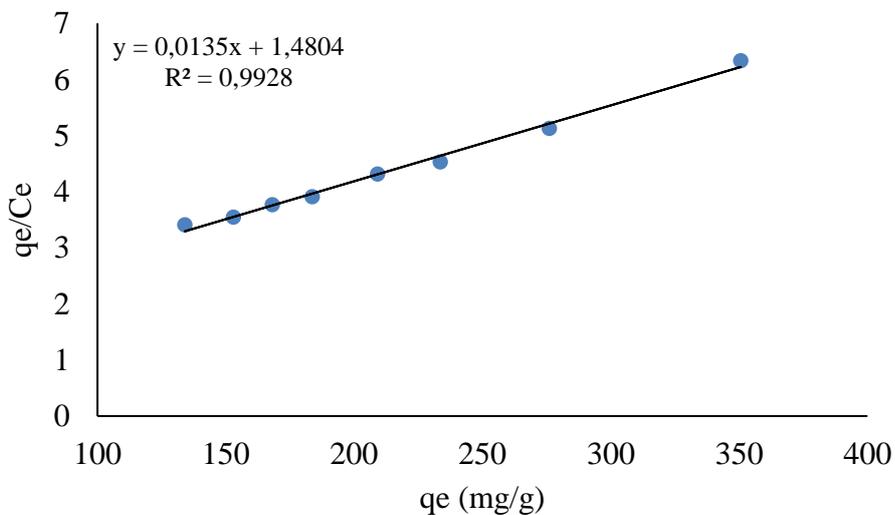


Figura 4.6 - Linearização da isoterma de adsorção de cádmio para o polímero AN 977 SH com o pH = 7.
 Fonte: Autor.

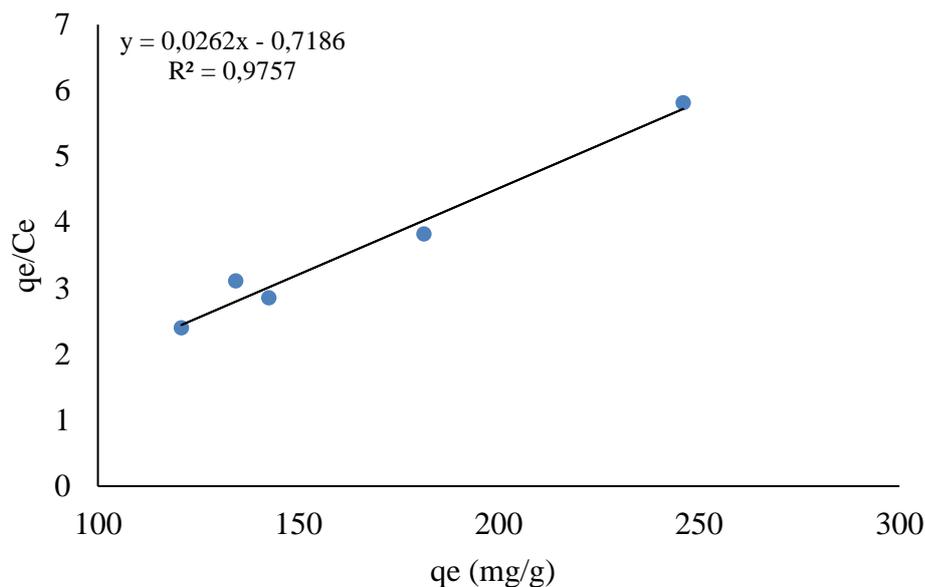


Figura 4.7 - Linearização da isoterma de adsorção de cádmio para o polímero AN 977 SH com o pH = 10.

Fonte: Autor.

Os parâmetros obtidos para as equações linearizadas para o polímero AN 977 SH, encontram-se na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Parâmetros obtidos utilizando a equação linearizada de Langmuir para o polímero AN 977 SH a diferentes valores de pH.

pH	q_0	K	R^2
4	-1,208	-0,0125	0,9989
7	-109,65	-0,0135	0,9928
10	27,43	-0,0262	0,9757

Fonte: Autor.

Analisando a Tabela 4.1 pode-se observar que a interação do cádmio com o polímero AN 977 SH obedece à isoterma de Langmuir, pois os coeficientes de correlação apresentaram valores acima de 0,97.

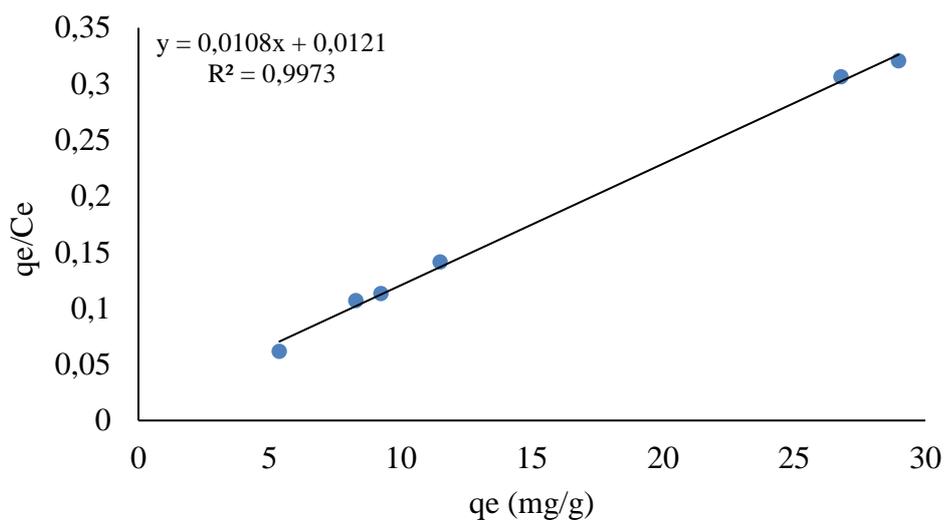


Figura 4.8 - Linearização da isoterma de adsorção de cádmio para o polímero AN 934 SH com o pH = 4.

Fonte: Autor.

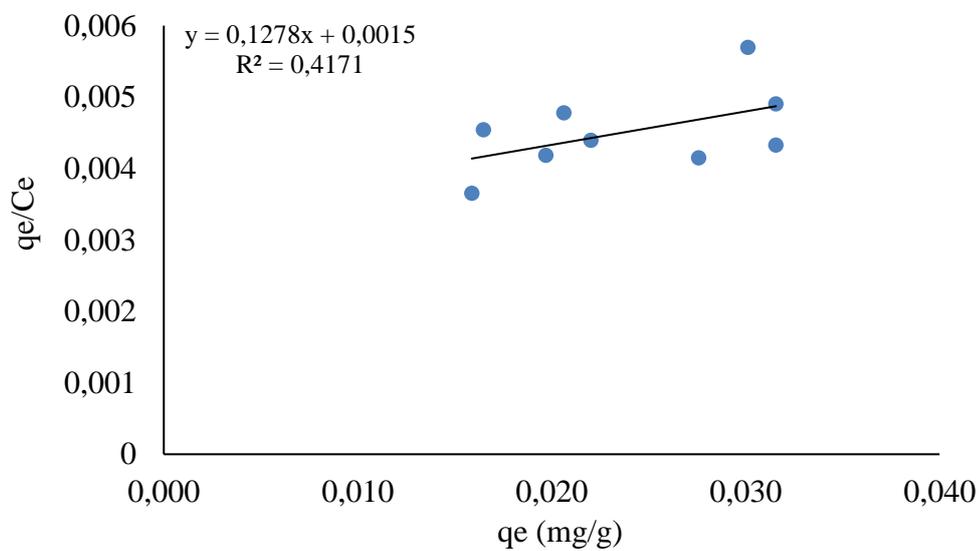


Figura 4.9 - Linearização da isoterma de adsorção de cádmio para o polímero AN 934 SH com o pH = 7.

Fonte: Autor.

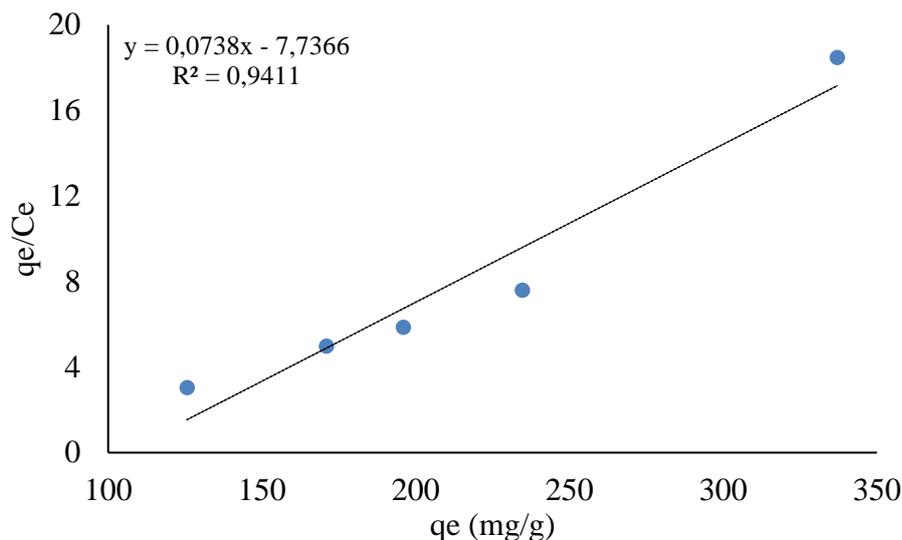


Figura 4.10 - Linearização da isoterma de adsorção de cádmio para o polímero AN 934 SH com o pH = 10.

Fonte: Autor.

Os parâmetros obtidos para as equações linearizadas para o polímero AN 934 SH, encontram-se na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Parâmetros obtidos utilizando a equação linearizada de Langmuir para o polímero AN 934 SH a diferentes valores de pH.

pH	q₀	K	R²
4	-1,1204	-0,0108	0,9973
7	-0,0117	-0,1278	0,4171
10	104,83	-0,0738	0,9411

Fonte: Autor.

Analisando a Tabela 4.2 pode-se observar que a interação do cádmio com o polímero AN 934 SH obedece à isoterma de Langmuir, pois os coeficientes de correlação apresentaram valores acima de 0,94, exceto para o caso em pH = 7 que não se ajustou.

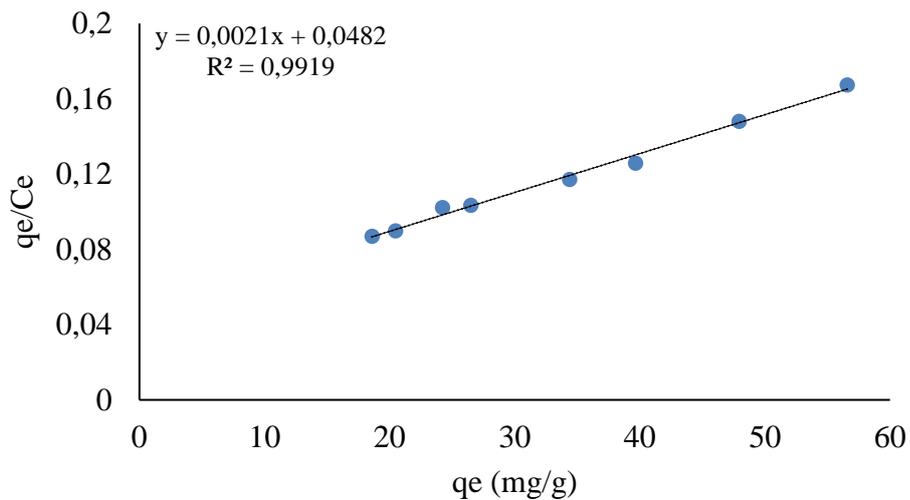


Figura 4.11 - Linearização da isoterma de adsorção de cádmio para o polímero AN 905 SH com o pH = 4.

Fonte: Autor.

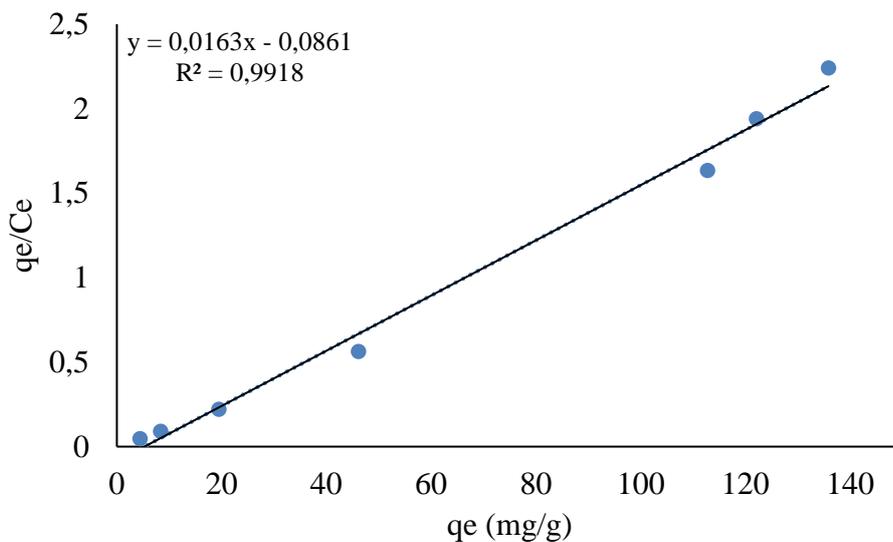


Figura 4.12 - Linearização da isoterma de adsorção de cádmio para o polímero AN 905 SH com o pH = 7.

Fonte: Autor.

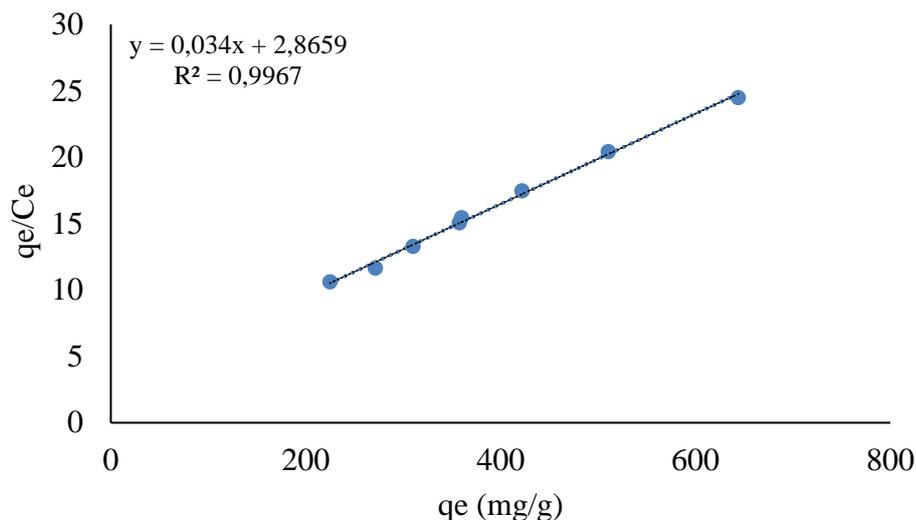


Figura 4.13 - Linearização da isoterma de adsorção de cádmio para o polímero AN 905 SH com o pH = 10.

Fonte: Autor.

Os parâmetros obtidos para as equações linearizadas para o polímero AN 905 SH, encontram-se na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Parâmetros obtidos utilizando a equação linearizada de Langmuir para o polímero AN 905 SH a diferentes valores de pH.

pH	q ₀	K	R ²
4	-22,9524	-0,0021	0,9919
7	5,2822	-0,0163	0,9918
10	-84,2912	-0,034	0,9967

Fonte: Autor.

Avaliando a Tabela 4.3 pode-se observar que a interação do cádmio com o polímero AN 905 SH obedece à isoterma de Langmuir, pois os coeficientes de correlação apresentaram valores acima de 0,99.

4.3 - Análise estatística da influência do pH

O efeito da variável selecionada foi analisado em relação à eficiência de remoção do metal, utilizando o programa computacional STATISTICA versão 7.0. O uso da análise

estatística permitiu expressar a eficiência do processo em um modelo polinomial de segunda ordem, ou seja, a resposta pode ser escrita como uma função das variáveis.

Os efeitos estimados obtidos são apresentados na Tabela 4.4, onde foram considerados os resultados das variáveis isoladamente e da interação entre as variáveis estudadas.

Tabela 4.4 - Estimativa dos principais efeitos e suas interações na eficiência de remoção do metal, a um nível de 90% de confiança.

Parâmetros	Efeito	Desvio Padrão	t (3)	P	Coefficientes do modelo
Média	62,0964	7,76041	8,001686	0,004074	62,09637
Ionicidade (L)	-9,1633	18,94944	-0,483568	0,661792	-4,58167
Ionicidade (Q)	-11,2659	16,51378	-0,682211	0,544059	-5,63294
pH (L)	55,7377	19,00831	2,932279	0,060888	27,86883
pH (Q)	-6,9100	16,41069	-0,421067	0,702053	-3,45500
Ionicidade (L) x pH (L)	26,1924	23,06335	1,135672	0,338614	13,09620

Fonte: Autor.

Analisando a Tabela 4.4, observa-se que apenas o efeito linear do pH apresenta significância no percentual de remoção, ao nível de 90% de confiança.

Os efeitos das variáveis sobre a remoção do cádmio podem ser observados mais claramente no Diagrama de Pareto representado na Figura 4.13. Nesse diagrama os efeitos com valores superiores a 0,1 possuem significância estatística e o sinal (+ ou -) dos efeitos estimados indicam a tendência do comportamento da variável no processo. Em que L indica o efeito linear e Q o efeito quadrático do parâmetro.

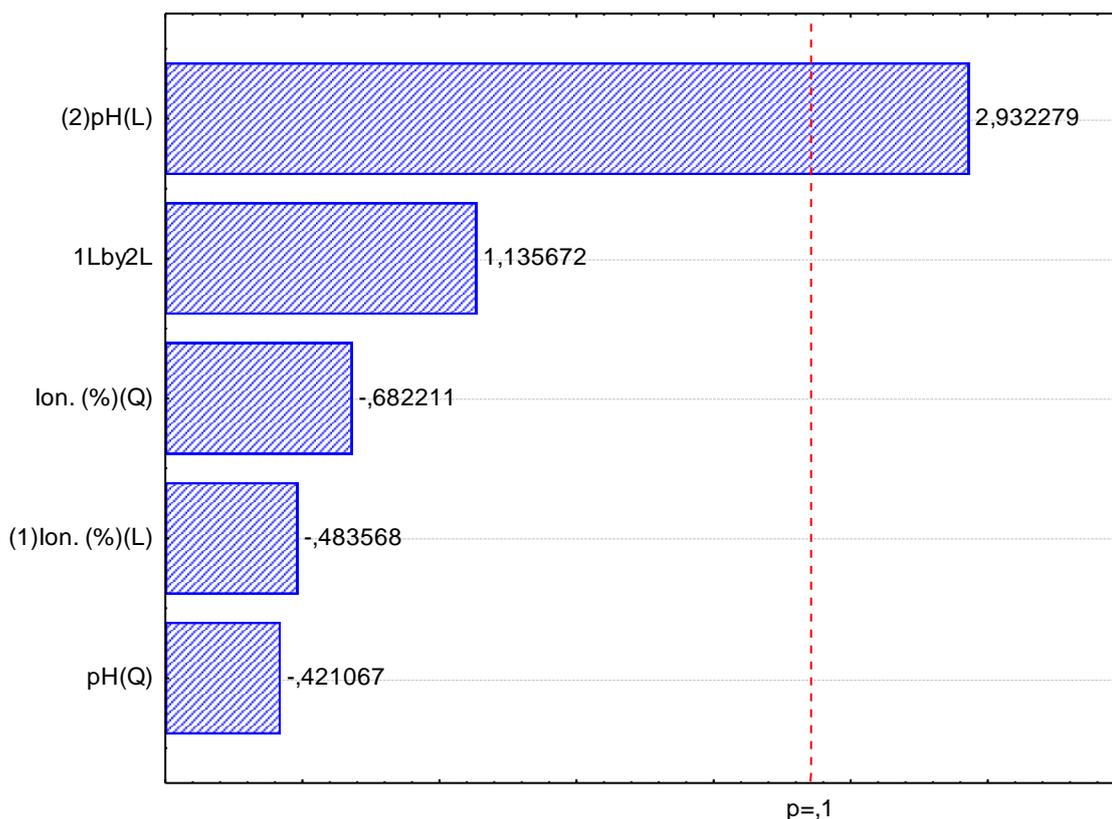


Figura 4.14 - Diagrama de Pareto para as variáveis ionicidade e pH.

Fonte: Autor.

Observando a Figura 4.14, pode-se verificar que, dentro do intervalo de 90% de confiança, apenas a parte linear do pH da solução possui efeito significativo positivo, contribuindo de forma a aumentar a remoção. A ionicidade e o efeito quadrático do pH não tiveram efeito significativo.

A partir da análise de regressão linear dos resultados obtidos foi possível a formulação de um modelo polinomial para descrever a variável dependente em função das variáveis independentes. A Equação (9) mostra o modelo de segunda ordem para as variáveis, considerando todos os coeficientes de regressão para 90% de confiança.

$$\% \text{ ER} = 62,0964 - 4,5817 * \text{Ion} - 5,6329 * \text{Ion}^2 + 27,8688 * \text{pH} - 3,455 * \text{pH}^2 + 13,0962 * \text{Ion} * \text{pH} \quad (9)$$

Em que: % ER é a eficiência de remoção do metal, Ion é a ionicidade dos polímeros e pH é referente ao pH da solução.

A validade do modelo encontrado foi verificada através da análise de variância (ANOVA). A Tabela 4.5 apresenta essa análise para o ajuste da Equação (9).

Tabela 4.5 - Análise de variância (ANOVA) para a eficiência de remoção em relação as variáveis ionicidade e pH.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F calculado
Regressão	5511,898	5	3228,657	1,217
Erro	1615,865	3	538,622	
Total SS	7127,763	8		

Fonte: Autor. $R^2 = 0,7733$; $F_{5:3:0,1} = (5,309)$.

Através da Tabela 4.5 é informado o valor do coeficiente de regressão (R^2) igual a 0,7733, o que indica um ajuste desfavorável aos dados experimentais, pois quanto mais próximo da unidade, mais bem ajustado serão os dados experimentais. Para ser significativo estatisticamente, o valor de F obtido da regressão deve ser maior que o valor de F calculado, indicando que a regressão ajusta os pontos de forma significativa. Comparando o valor de F calculado pela regressão com o valor de F tabelado ($F_{\text{tabelado}} = 5,309$), verifica-se uma regressão não significativa. Portanto, o modelo proposto não pode ser utilizado para fazer previsões a respeito da variável dependente.

A Figura 4.15 mostra a coerência entre os valores calculados pelo modelo e os valores obtidos experimentalmente.

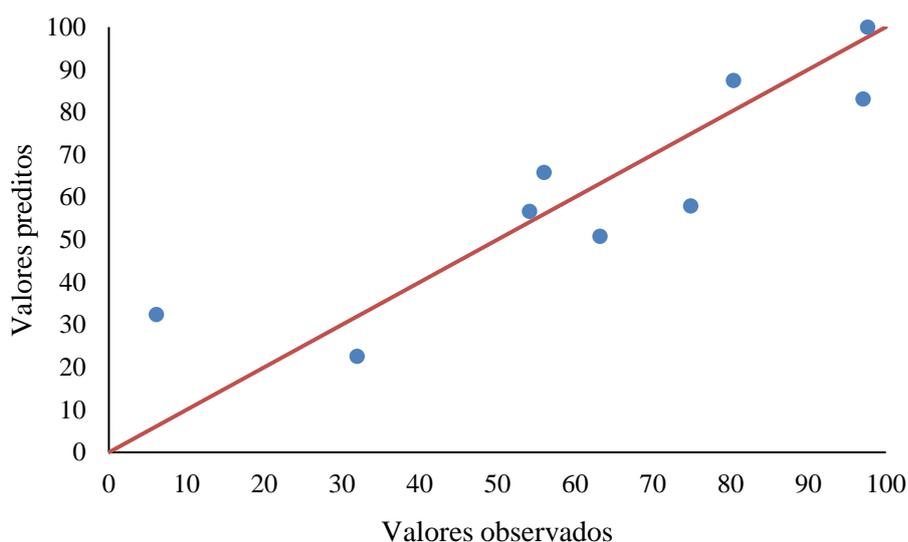


Figura 4.15 - Valores preditos pelo modelo em função dos valores observados experimentalmente para a eficiência de remoção da ionicidade x pH.

Fonte: Autor.

A reta apresentada na diagonal corresponde à posição ideal para representação dos dados, isto é, quanto mais próximos os pontos estiverem da diagonal melhor é a representação do modelo. Devido a isto, pode-se dizer que o modelo não representa muito bem os dados experimentais.

O gráfico de superfície de resposta do modelo proposto para a remoção de cádmio é encontrado na Figura 4.16.

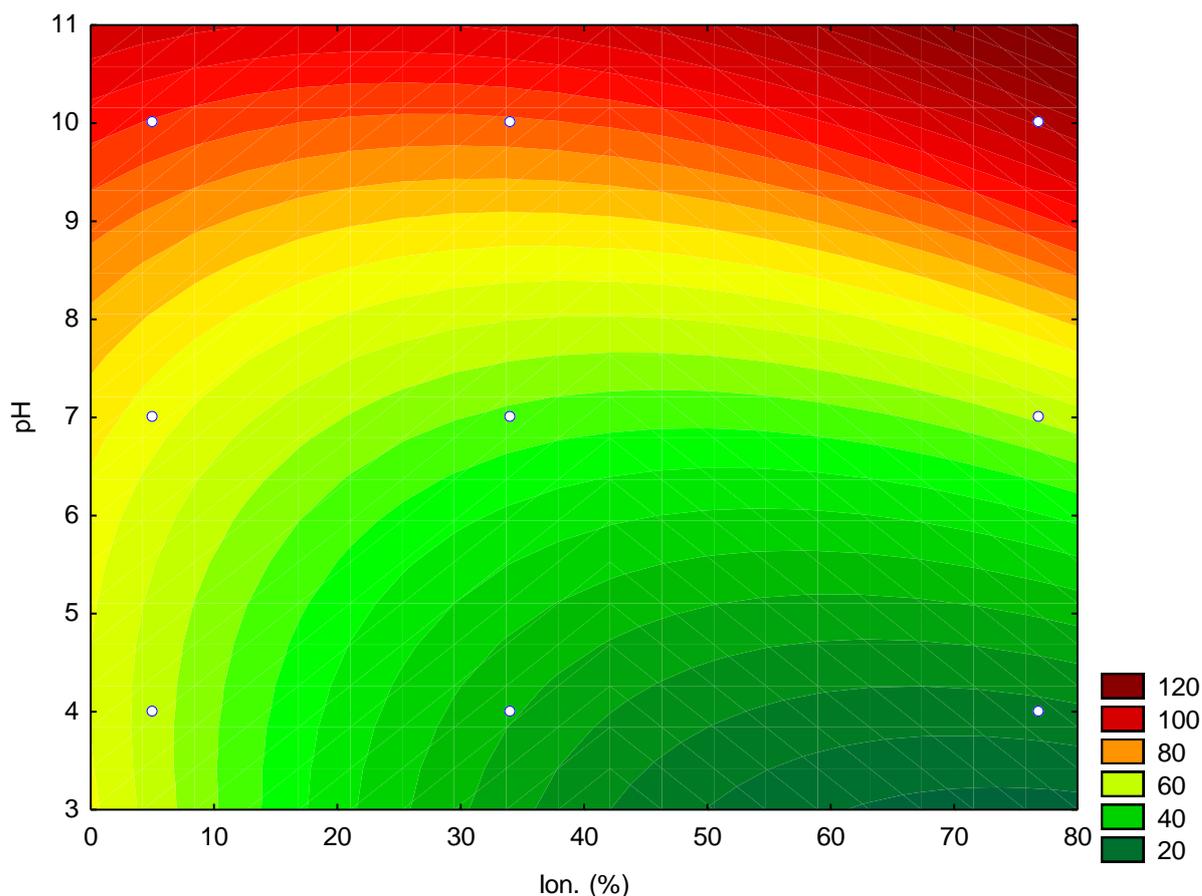


Figura 4.16 - Superfície de resposta para a eficiência de remoção em função das variáveis independentes.

Fonte: Autor.

Pode-se verificar que a variável pH da solução possui efeito predominante sobre a remoção do metal, a partir de valores mais alcalinos (pH = 8), ou seja, quanto maior o valor deste parâmetro, maior a quantidade de metal removida. O efeito da ionicidade se mostra constante, não influenciando no resultado final.

4.4 - Avaliação do efeito da temperatura na remoção do cádmio

Foi realizado um estudo acerca da influência da temperatura sob o processo de remoção do cádmio do efluente sintético. As concentrações dos polímeros foram determinadas na Tabela 3.2. As Figuras 4.17, 4.18 e 4.19 apresentam os percentuais removidos em função das temperaturas avaliadas.

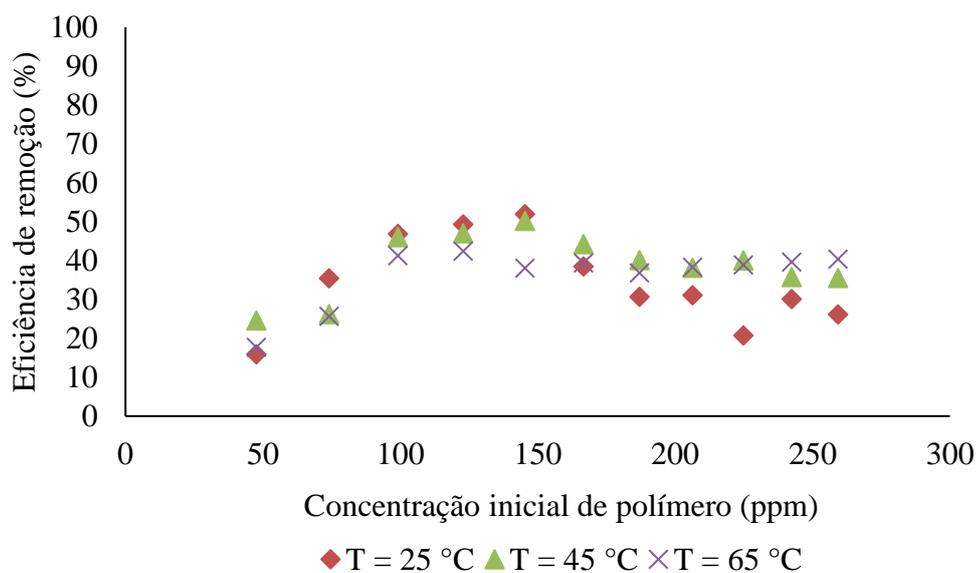


Figura 4.17 - Curva do percentual de remoção do cádmio em relação a concentração inicial do polímero AN 977 SH variando a temperatura.

Fonte: Autor.

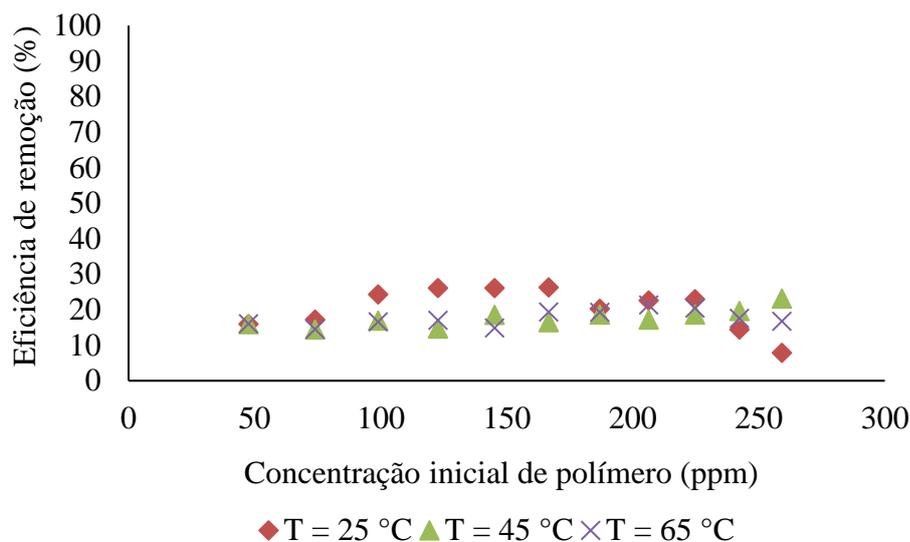


Figura 4.18 - Curva do percentual de remoção do cádmio em relação a concentração inicial do polímero AN 934 SH variando a temperatura.

Fonte: Autor.

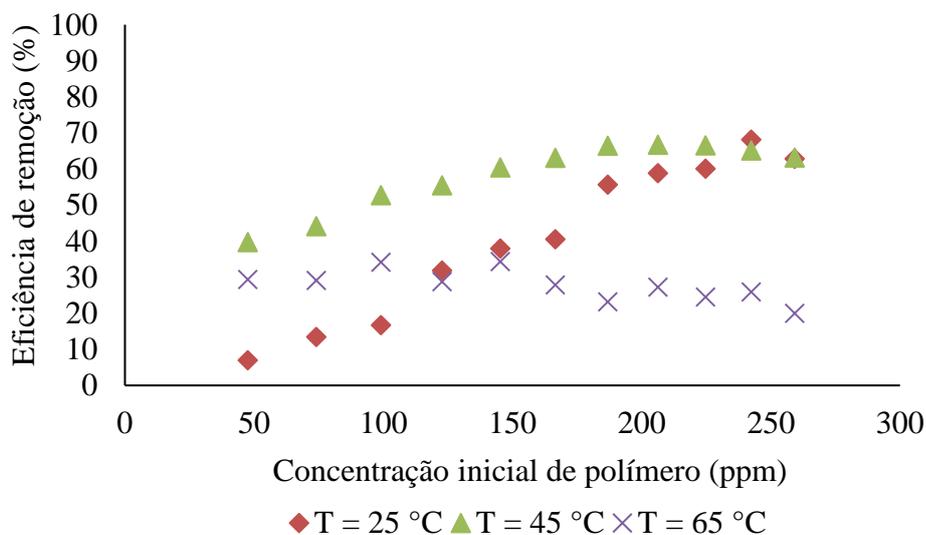


Figura 4.19 - Curva do percentual de remoção do cádmio em relação a concentração inicial do polímero AN 905 SH variando a temperatura.

Fonte: Autor.

Avaliando as Figuras 4.17, 4.18 e 4.19 pode-se destacar o fato de que o aumento da temperatura não influencia significativamente a eficiência de remoção do cádmio, pois com o aumento de 20 °C entre a faixa analisada percebe-se que não foi obtido relevância entre os ensaios realizados, independente da ionicidade, exceto para o caso específico do polímero AN

905 SH que obteve percentuais de remoção, variando de 34% a 65% de diferença, a temperatura de 45 °C.

4.5 - Análise estatística da influência da temperatura

A Tabela 4.6 mostra os efeitos estimados obtidos em que foram considerados os resultados das variáveis isoladamente e da interação entre as variáveis estudadas.

Tabela 4.6 - Estimativa dos principais efeitos e suas interações na eficiência de remoção do metal, a um nível de 95% de confiança.

Parâmetros	Efeito	Desvio Padrão	t (3)	P	Coefficientes do modelo
Média	42,4519	2,830085	15,00020	0,000643	42,4519
Ionicidade (L)	-8,2400	6,910525	-1,19238	0,318829	-4,1200
Ionicidade (Q)	-29,5444	6,022284	-4,90585	0,016214	-14,7722
Temperatura (L)	-15,3697	6,931994	-2,21722	0,113336	-7,6849
Temperatura (Q)	5,9717	5,984690	0,99782	0,391903	2,9858
Ionicidade (L) x Temperatura (L)	10,9068	8,410796	1,29676	0,285445	5,4534

Fonte: Autor.

Analisando a Tabela 4.6, observa-se que apenas o efeito linear da ionicidade apresenta significância no percentual de remoção, ao nível de 95% de confiança.

A influência das variáveis ionicidade e temperatura sobre a percentagem de remoção de cádmio pode ser vista através da Figura 4.20, onde a variável apresenta uma influência estatisticamente significativa, quando seu efeito ultrapassa a linha de $p = 0,05$.

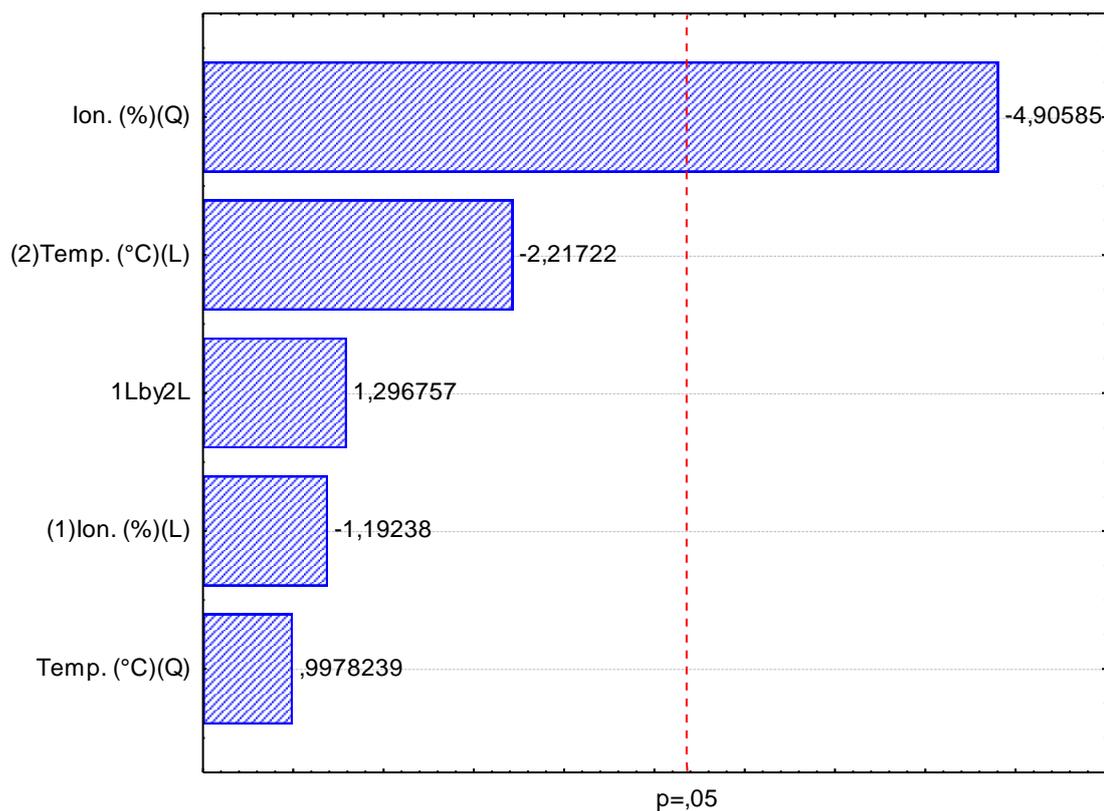


Figura 4.20 - Diagrama de Pareto para as variáveis ionicidade e temperatura.

Fonte: Autor.

No Diagrama de Pareto, mostrado na Figura 4.20, percebe-se que a ionicidade quadrática exerce uma influência inversamente proporcional sobre a variável dependente remoção. Um aumento no valor dessa variável, ocasionará como resposta a diminuição na porcentagem de remoção. A temperatura não apresentou relevância significativa como efeito na resposta.

A Equação (10) apresenta o modelo que relaciona a porcentagem de remoção do cádmio com as variáveis ionicidade dos polímeros e temperatura, considerando todos os coeficientes de regressão para 95% de confiança. A Tabela 4.7 apresenta a validade do modelo pela análise de variância (ANOVA).

$$\% \text{ ER} = 42,4519 - 4,12 * \text{Ion} - 14,7722 * \text{Ion}^2 - 7,6849 * \text{Temp} + 2,9858 * \text{Temp}^2 + 5,4534 * \text{Ion} * \text{Temp} \quad (10)$$

Em que: Temp é a temperatura da solução.

Tabela 4.7 - Análise de variância (ANOVA) para a eficiência de remoção em relação as variáveis ionicidade e temperatura.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F calculado
Regressão	2298,136	5	1209,296	16,882
Erro	214,899	3	71,633	
Total SS	2548,571	8		

Fonte: Autor. $R^2 = 0,9157$; $F_{5;3;0,05} = (9,01)$.

O valor do F calculado foi comparado ao valor de F tabelado para a distribuição de F a 95% de confiança. Como pode ser visto pela Tabela 4.7 esse modelo apresenta um valor do F calculado maior que o F tabelado, indicando um bom ajuste dos pontos. O coeficiente de regressão é igual a 0,9157, confirmando uma boa representação dos dados experimentais pelo modelo. Pode-se dizer que este é um modelo significativo, porém não é preditivo, ou seja, este modelo não pode ser utilizado para a predição da remoção para outra faixa de estudo.

A avaliação do modelo também pode ser feita através da observação do gráfico dos valores preditos versus valores observados, conforme a Figura 4.21.

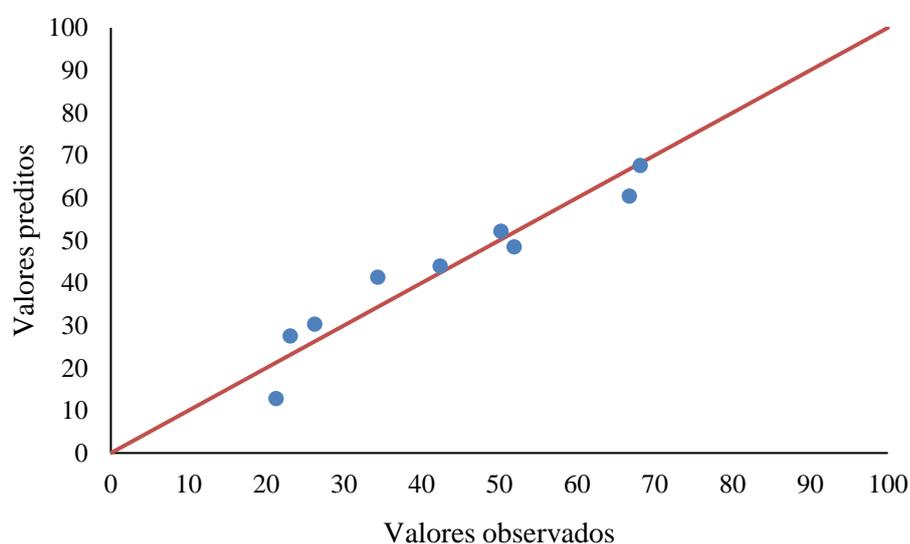


Figura 4.21 - Valores preditos pelo modelo em função dos valores observados experimentalmente para a eficiência de remoção da ionicidade x temperatura.

Fonte: Autor.

Pode-se dizer, analisando a Figura 4.21, que os valores preditos pela Equação (10) representam os dados experimentais.

O gráfico de superfície de resposta do modelo proposto para a remoção de cádmio é encontrado na Figura 4.22.

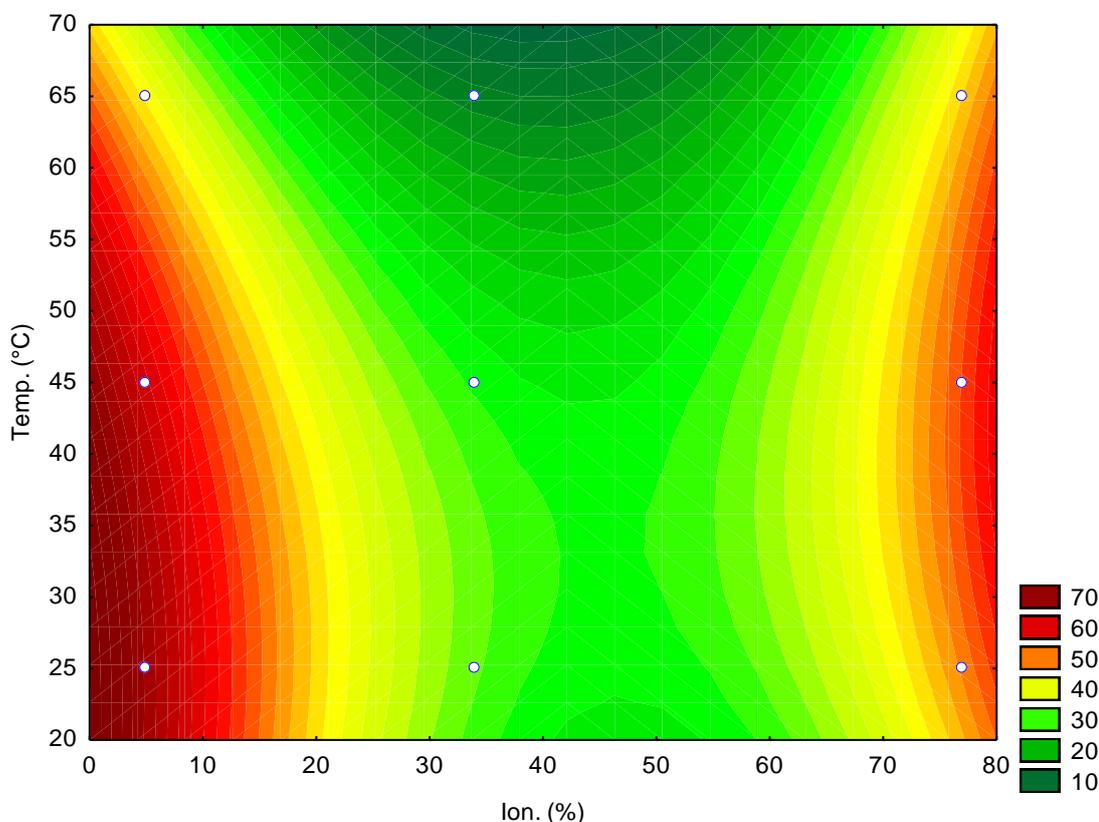


Figura 4.22 - Superfície de resposta para a eficiência da remoção em funções das variáveis independentes.

Fonte: Autor.

O estudo dos principais efeitos sobre a eficiência de remoção do metal também pode ser analisado por meio da análise das superfícies de resposta. Analisando a Figura 4.22 observa-se que para a remoção do metal, o aumento da temperatura não tem relevância significativa, pois à temperatura ambiente, o percentual de remoção é maior do que à temperatura de 65 °C. E para a ionicidade dos polímeros é notável que o melhor desempenho ocorre a níveis de mínima e máxima ionicidades, fato este que pode ser explicado pela interação do cátion do metal com pares eletrônicos dos ligantes nitrogênio e oxigênio presentes no polímero, ou seja, os polímeros de baixa ionicidade. E para os polímeros com alta ionicidade, seu desempenho é devido à grande quantidade de sítios ativos.

Capítulo 5

Conclusões

5. Conclusões

Os resultados obtidos mostraram que os polímeros aniônicos a base de acrilamida podem ser utilizados para remoção do cádmio, levando em consideração alguns critérios relevantes, como é o caso da ionicidade dos polímeros, pH da solução e temperatura do meio.

Verificou-se que o polímero com maior carga iônica foi o responsável pelo maior percentual de remoção do cádmio, considerando o pH em valores mais acentuados. Ao aumentar a concentração deste polímero, houve uma queda nos percentuais de remoção do metal devido a solubilização destes. Porém, foi observado que os polímeros de baixa ionicidade conseguem remover os cátions metálicos pela interação dos ligantes nitrogênio e oxigênio presentes na molécula dos polímeros.

No entanto, comprovou-se que a percentagem de remoção do metal não é ocasionada apenas pela eficiência dos polímeros, mas pelo efeito da variação do pH, pois ocasionou a precipitação do metal na forma de hidróxidos, favorecendo a remoção do mesmo.

Ficou constatado que a interação dos metais com os polímeros obedece a isoterma de Langmuir, devido à distribuição uniforme das moléculas formando uma monocamada na superfície do adsorvente.

De acordo com o estudo estatístico observou-se que o parâmetro do pH foi o que mais influenciou o processo de remoção do metal do efluente sintético, enquanto que a temperatura não apresenta efeito significativo.

Por fim, percebemos que a utilização de polímeros a base de acrilamida para remoção de cádmio é válido, visto que tem pouco custo operacional, aplicável nas condições operacionais das estações de tratamento de água convencionais, podendo ser implementado em grande escala para atender indústrias com metais em seus efluentes líquidos em relação aos padrões de descarte destes.

Referências bibliográficas

Referências bibliográficas

AL-ZOUBI, Habis; IBRAHIM, Khalid A.; ABU-SBEIH, Khaleel A. Removal of heavy metals from wastewater by economical polymeric collectors using dissolved air flotation process. **Journal of Water Process Engineering**. Jordan, p. 19-27. set. 2015.

AGUIAR, Mônica Regina Marques Palermo de; NOVAES, Amanda Cardoso; GUARINO, Alcides Wagner Serpa. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 25, n. 6, p. 1145-1154, maio 2002.

CANEVAROLO Jr., S. V. **Ciência dos Polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo: Artliber Editora, 2002.

CAULFIELD, M. J.; HAO, X.; QIAO, G. G; SOLOMON, D. H. Degradation on polyacrylamides. Part I. Linear polyacrylamide. **Polymer**. v. 44, p. 1331-1337, 2003.

CEGLOWSKI, Michal; SCHROEDER, Grzegorz. Removal of heavy metal ions with the use of chelating polymers obtained by grafting pyridine-pyrazole ligands onto polymethyl hydrosiloxane. **Chemical Engineering Journal**. Poland, p. 885-893. ago. 2014.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). **Resolução n. 357**, de 17 de março de 2005: Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Brasília, DF.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). **Resolução n. 430**, de 13 de maio de 2011: Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005. Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Brasília, DF.

DIPA QUÍMICA. **Poliacrilamida aniônica**. Disponível em: <<http://www.dipaquimica.com.br/site/P/Poliacrilamida-Anionica-polieletrolito>>. Acesso em: 26 janeiro 2017.

EL-KAFRAWY, Ahmed Fawzy et al. Adsorbents based on natural polymers for removal of some heavy metals from aqueous solution. **Egyptian Journal of Petroleum**. Egito, 22 março 2016.

FLOERGER, Snf. **Tratamento de Água**. Disponível em: <<http://www.snf-group.com>>. Acesso em: 20 janeiro 2017.

GUINESI, Luciana Simionatto; ESTEVES, Amanda Alves; CAVALHEIRO, Éder Tadeu Gomes. Adsorção de íons cobre (II) pela quitosana usando coluna em sistema sob fluxo hidrodinâmico. **Química Nova**, São Carlos, v. 30, n. 4, p. 410-417, ago. 2007.

HAVEROEN, M. E.; MACKINNON, M. D.; FEDORAK, P. M. Polyacrylamide added as a nitrogen source stimulates methanogenesis in consortia from various wastewaters. **Water Research**. v. 39, p. 3333-3341, 2005.

HEIDMANN, I., CALMANO, W. Removal of Ni, Cu and Cr from a galvanic wastewater in an electrocoagulation system with Fe and Al-electrodes. **Separation and Purification Technology**, 2010.

HUANG, Yifeng *et al.* Removal of heavy metals from water using polyvinylamine by polymer-enhanced ultrafiltration and flocculation. **Separation and Purification Technology**. Canada, p. 124-136. Dez. 2015.

JIMENEZ, Ricardo Sarti; BOSCO, Sandra Maria Dal; CARVALHO, Wagner Alves. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita – Influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química Nova**, Campinas, v. 27, p. 734-738, 17 jun. 2004.

LEE, H., WANG, Y. J., CHERN, J. M. **Extraction Kinetics of Heavy Metal-Containing Sludge**. Tatung University. Taiwan, 2005.

LINS, Flaviany Afonso. **Remoção de níquel e zinco utilizando zeólita natural estilbita através do processo de troca iônica**. 136 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia

Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2003.

LIPP, D.; KOZAKIEWICZ, J. Acrylamide Polymers. In: KIRK, R. E.; OTHMER, D. F. **Encyclopedia of Chemical Technology**. 4 ed. USA: John Wiley & Sons, 1991. v.1, p. 266-270.

MA, J.; LIANG, B.; CUI, P.; DAI, H.; HUANG, R. Dilute solution properties of hydrophobically associating polyacrylamide: fitted by different equations. **Polymer**. v. 44, p. 1281-1286, 2003.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 7 ed. New York: McGraw Hill, p. 841, 2005.

NUNES, Aquiles Filgueira. **Utilização de polímeros à base de acrilamida na remoção de cobre de meio aquoso**. 95 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

OLIVEIRA, M. W., HILSDORF, A.W.S., SILVA, A.F.S., OLIVEIRA, A.F. Estudo da adsorção de brometo de etídeo em resina XAD-7. **Química Nova**, Vol. 32, No. 5, 1134-1138, 2009.

PAVANELLI, G. **Eficiência de Diferentes Tipos de Coagulantes na Coagulação, Floculação e Sedimentação de Água com Cor e Turbidez Elevada**. Escola de Engenharias de São Carlos, São Carlos/SP, 2001.

ROBINSON, W. D. **The Solid Waste Handbook, a Practical Guide**, 1986.

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

SILVA, Marta Ligia Pereira da. **Remoção de cádmio de efluentes sintéticos pela argila bentonita**. 87 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2005.

SOUSA, Livia Jorge de. **Remoção de chumbo de efluente sintético e tratamento do resíduo sólido perigoso gerado utilizando a estabilização por solidificação**. 121 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2009.

VUNAIN, E.; MISHRA, Ak; MAMBA, Bb. Dendrimers, mesoporous silicas and chitosan-based nanosorbents for the removal of heavy-metal ions: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s.l.], v. 86, p. 570-586, maio 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.02.005>. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0141813016301301?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 05 março 2016.

ZHAO, Jianhui et al. Highly efficient removal of bivalent heavy metals from aqueous systems by magnetic porous Fe₃O₄-MnO₂: Adsorption behavior and process study. **Chemical Engineering Journal**. China, p. 737-746. 15 nov. 2016.