



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



TESE DE DOUTORADO

Aplicação da poliacrilamida na floculação de cátions metálicos

Luiz Antonio do Nascimento

Orientadora: Profa. Dra. Márcia Maria Lima Duarte

Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

Natal, RN
Maio/2017

LUIZ ANTONIO DO NASCIMENTO

Aplicação da poliacrilamida na floculação de cátions
metálicos

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (PPGEQ/UFRN), como requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, sob a orientação da Profa. Dra. Márcia Maria Lima Duarte e coorientado do Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto.

Natal, RN
Maio/2017

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Nascimento, Luiz Antonio do.

Aplicação da poliacrilamida na floculação de cátions metálicos
/ Luiz Antonio do Nascimento. - 2017.
110 f.: il.

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do
Norte, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química. Natal, RN, 2017.

Orientador: Profa. Dra. Márcia Maria Lima Duarte.

Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto.

1. Polimerização - Tese. 2. Poliacrilamida iônica - Tese. 3.
Floculação - Tese. 4. Precipitação (química) - Tese. 5. Metais
pesados - Tese. I. Duarte, Márcia Maria Lima. II. Barros Neto,
Eduardo Lins de. III. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 66.095.26

NASCIMENTO, Luiz Antonio do: Aplicação da poliacrilamida na floculação de cátions metálicos. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia Química, Linha de pesquisa: Fenômeno de transporte e Sistema particulados. Natal/RN, Brasil, 2017.

Orientadora: Profa. Dra. Márcia Maria Lima Duarte

Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

A elevação nos níveis de agentes contaminantes de origem antrópica está associada ao desenvolvimento da atividade industrial ao redor do mundo. A atuação das indústrias neste caso deve-se ao grande volume de efluentes com elevada concentração ou com uma variedade significativa de contaminantes. Os metais pesados são, em geral, vistos como substâncias bastante ofensivas à saúde humana e animal. Entretanto, eles são cada vez mais usados em diversos produtos que são absolutamente necessários em nosso dia a dia, o que leva a número crescente de pessoas expostas à contaminação, de forma direta ou indireta, com essas substâncias. A contaminação, e o eventual envenenamento, por metais pesados em alguns lugares é algo crônico, haja vista que os seus sintomas não aparecem de imediato, e o processo se desenvolve por um período muito longo. Por isso, várias técnicas de remoção foram desenvolvidas a fim de garantir o máximo possível de segurança no descarte desses rejeitos. Uma das técnicas mais comumente usadas no tratamento de metais dissolvidos em solução aquosa é a precipitação química. O ajuste do pH ou a adição de um agente floculante são condições básicas para a execução dessa técnica. A poliacrilamida iônica é um polímero de base orgânica que tem sítios ativos em sua cadeia capazes de propiciar um relevante desempenho na remoção de cátions metálicos a partir de uma solução aquosa. Neste trabalho, a poliacrilamida mostrou uma eficiência de remoção de zinco de 30 a 70% quando o pH da solução foi elevado de 4,5 a 7,0 e superou os 70% em testes com o cobre sem que houvesse aumento no pH. Numa ação combinada com CTAB, a eficiência de remoção foi de 20 para 40% apenas com a adição desse tensoativo numa concentração que era o dobro da concentração de íons Zn^{2+} . No tratamento do efluente real vindo de uma galvanica, do qual foram analisados níquel e cobre, a poliacrilamida foi mais seletiva ao cobre para o qual foi obtida uma eficiência de remoção de 30% contra 10% para o níquel sem que nenhum outro composto fosse adicionado. A poliacrilamida também teve bom desempenho como inibidor de incrustação ao sequestrar e manter em solução íons Ca^{2+} mesmo em elevada temperatura. Com isso é possível dizer que a poliacrilamida é capaz de cumprir a função de ser um agente floculante de cátions metálicos dissolvidos numa solução aquosa.

Palavras-chave: Poliacrilamida iônica; Floculação; Precipitação química; Metais pesados.

Luiz Antonio do Nascimento

Aplicação da poliacrilamida na floculação de cátions metálicos

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

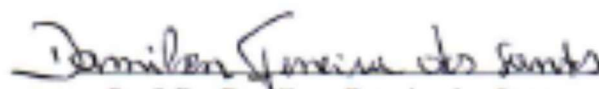
Aprovado em 26 de maio de 2017.



Prof.^a Dr.^a Márcia Maria Lima Duarte
Orientadora – UFRN



Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto
Co-orientador – UFRN



Prof. Dr. Damilson Ferreira dos Santos
Membro Externo – UFERSA



André Ezequiel Gomes do Nascimento
Membro Interno - UFRN



Prof. Dr. Ricardo Paulo Fonseca Melo
Membro Externo – UFERSA



Prof.^a Dr.^a Joselisse Soares de Carvalho Santos
Membro Externo – IFRN

NASCIMENTO, Luiz Antonio do: Application of the polyacrylamide on flocculation of metallic cations, Doctoral Thesis, UFRN, Post Graduate Program in Chemical Engineering. Concentration area: Chemical Engineering. Research Lines: Transport phenomena and Particulate systems. Natal/RN, Brazil, 2017.

Advisor: Prof^ª. Dra. Márcia Maria Lima Duarte

Co-advisor: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

The increase in the levels of contaminants agents of anthropic origin is associated to the development of industrial activity around the world. The action of the industries in this case, is caused by large volume of wastewater with high concentration or with a variety of contaminant. Heavy metals are generally seen as damage substances to human and animal health. However, they are increasingly being used in many important products to our day to day, this can to increasing numbers of people exposed to direct or indirect contamination. Contamination, and eventual poisoning, by heavy metals in some places is somewhat chronic, since their symptoms do not appear immediately, and the process is developed for a very long time. Therefore, several techniques to treatment have been developed to guarantee the maximum safety possible in discard these residues. One of the most commonly used techniques to treat metals dissolved in aqueous solution is chemical precipitation. Adjustment of pH or addition of a flocculating agent is a basic condition to carry out this technique. Ionic polyacrylamide is an organic-based polymer having active sites in its chain able to uptake metal cations from an aqueous solution. In this work, it shows a zinc removal efficiency rise from 30 to 70% when the pH of the solution is incremented from 4.5 to 7.0 and exceeded 70% in tests with copper without variation in pH. In an action combined with CTAB, removal efficiency reaches 20% to 40%, with only one addition this surfactant at a concentration that was twofold the concentration of Zn^{2+} ions. The treatment of a real effluent from galvanic plant containing nickel and copper was analyzed, polyacrylamide shows to be more selective to copper whose removal efficiency reaches 30% while 10% is obtained for nickel without any other auxiliary compound. Polyacrylamide also acting well as an inhibitor of incrustation due to maintain Ca^{2+} ions in solution even at high temperature. Therefore, it can be said that polyacrylamide is polyvalent and is capable to accomplish the function of being a flocculating agent of metal cations dissolved in an aqueous solution.

Key words: Ionic polyacrylamide; Flocculation; Chemical precipitation, Heavy metals.

*“Enquanto houver vontade de lutar,
haverá esperança de vencer.”*

Santo Agostinho

Agradecimento

Dedico este trabalho à minha família, em especial aos meus pais Antonio Nascimento e Maria de Lourdes Pinto do Nascimento, pela dedicação integral que tiveram, e tem, por mim, sem os quais o percurso teria sido muito difícil.

Igualmente dedico aos meus Mestres Márcia Maria Lima Duarte (Orientadora) e Eduardo Lins de Barros Netos (Co-orientador) por todos os ensinamentos e pela fraterna amizade cultivada.

Sou muito grato a esta Instituição pelo sólido conhecimento profissional obtido, e por aqueles que foram além desse. Por isso quero agradecer ao corpo docente, de todas as áreas com as quais convivi e também ao corpo técnico-administrativo de dedicados profissionais. Em especial, agradeço ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química e ao Núcleo de Ensino e Pesquisa em Petróleo e Gás (NUPEG) pela infraestrutura necessária à realização deste trabalho.

Ao final desta relevante etapa da minha vida acadêmica, concluída com a apresentação deste trabalho, quero prestar meus mais sinceros agradecimentos a todos meus valorosos amigos com os quais compartilhei momentos diversos no decorrer desses muitos anos. Uma longa estada nesta Universidade, como era de se esperar, resultou em longa nominata cuja descrição um a um consumiria algumas aqui páginas. Por isso, sem citar nomes, quero cordialmente agradecer-lhes na certeza de eles sabem o enorme apreço que tenho por todos.

Sumário

Lista de figuras	12
Lista de tabelas	14
Lista de abreviaturas.....	15
1. Introdução	15
1.1. Referências	18
2. Revisão bibliográfica	20
2.1. Processos industriais com grande potencial de contaminação	24
2.1.1. Galvanoplastia	24
2.1.2. Atividade de mineração	26
2.1.3. Curtume	27
2.2. Técnicas remoção de metais pesados de efluente aquoso.....	28
2.2.1. Precipitação química	28
2.2.2. Troca iônica	29
2.2.3. Coagulação-floculação	30
2.2.4. Adsorção	30
2.1.4.1. Carvão ativado.....	32
2.1.4.2. Zeólitas	33
2.1.4.3. Quitosana.....	34
2.2. A poliacrilamida	35
2.3. O processo de floculação	36
1.2. A espectrometria de absorção atômica na determinação de metais pesados em um efluente aquoso.....	38
2.4. Referências	42
3. Remoção de Cu^{2+} e Zn^{2+} de um meio aquoso usando poliacrilamida iônica.....	49
3.1. Introdução	49
3.2. Materiais e métodos.....	51
3.2.1. Materiais	51
3.2.2. Metodologia.....	52
3.2.2.1. Avaliação da concentração de polímero	52
3.2.2.2. Tempo de operação e estudo cinético.....	52
3.2.2.3. Análise da variação do pH.....	52
3.2.2.4. Avaliação da seletividade de $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$	52

3.3. Resultados e discussões	53
3.3.1. Eficiência de remoção	53
3.3.2. Efeito do pH	55
3.4. Seletividade	57
3.5. Conclusão	59
3.6. Referências	61
4. Ação da ionicidade da poliacrilamida e do pH na remoção de íons Cd²⁺ e Ni²⁺	65
4.1. Introdução	65
4.2. Materiais e método	66
4.2.1. Materiais	66
4.2.2. Metodologia.....	67
4.2.3. Avaliação da influência do pH	67
4.3. Resultados e discussão	68
4.4. Planejamento Experimental	72
4.4.1. Modelos de Regressão	73
4.4.2. Análise Estatística do Modelo Obtido	74
4.4.3. Efeito das variáveis sobre o percentual de extração	75
4.4.4. Otimização do modelo pela técnica de superfície de resposta	76
4.5. Conclusão	77
4.6. Referências	79
5. Remoção de Zn²⁺ pela ação combinada de CTAB e poliacrilamida de diferentes graus de ionicidade	82
5.1. Introdução	82
5.2. Materiais e método	84
5.2.1. Materiais	84
5.2.2. Metodologia.....	85
5.3. Resultados e discussão	86
5.4. Resultados	88
5.5. Conclusão	89
5.6. Referências	91
6. Remoção de Ni²⁺ e Cu²⁺ do efluente de uma indústria galvânica	94
6.1. Introdução	94
6.2. Materiais e método	97
6.2.1. Materiais	97

6.2.2. Metodologia.....	98
6.3. Resultados e discussão.....	98
6.4. Conclusão	104
6.5. Referências	105
7. Uso da poliacrilamida na inibição da formação de carbonato de cálcio	108
7.1. Introdução	108
7.2. Materiais e método	111
7.2.1. Materiais	111
7.2.2. Metodologia.....	112
7.3. Resultados e discussão.....	112
7.3.1. Análise da solubilidade do Ca ²⁺	114
7.4. Conclusão	118
7.5. Referências	119
8. Conclusão geral.....	122

Lista de figuras

Capítulo 2

Figura 2.1 – Os metais pesados na tabela periódica	20
Figura 2.2 – Densidade dos metais pesados mais comuns	21
Figura 2.3 – Bioconcentração de metais pesados em organismos vivos	22
Figura 2.4 – Fenômeno da adsorção	31
Figura 2.5 – Reação para a obtenção da poliacrilamida.	35
Figura 2.6 – Mecanismo de formação de flocos a partir de cátions metálicos.....	36
Figura 2.7 – Equipamento de absorção atômica.....	38
Figura 2.8 – Chama de gás acetileno gerada no queimado	39
Figura 2.9 – Alimentação de amostras na câmara de nebulização	39
Figura 2.10 – Carrossel de lâmpadas de uso restrito no absorção atômica	40
Figura 2.11 – Esquema de análise no absorção atômica de chama	41

Capítulo 3

Figura 3.1 – Monômero da poliacrilamida.	50
Figura 3.2 – Eficiência de remoção de Zn^{2+} em função da concentração inicial de poliacrilamida, a pH = 4,5 e temperatura de 25 °C.....	53
Figura 3.3 – Eficiência de remoção de Cu^{2+} em função da concentração inicial de poliacrilamida, a pH= 4,5 e temperatura de 25 °C.....	54
Figura 3.4 – Eficiência de remoção de Zn^{2+} em função da concentração inicial de poliacrilamida, a pH = 3,0 e pH = 7,0 para os polímeros PAAAd34 (a), PAAAd45 (b), PAAAd56 (c) e PAAAd77 (d) e temperatura de 25 °C.	55
Figura 3.5 – Seletividade de Cu^{2+}/Zn^{2+} da poliacrilamida com diferentes graus de ionicidade a partir de um meio aquoso.	58

Capítulo 4

Figura 4.1 – Eficiência de remoção do cádmio como função da variação da concentração dos diferentes tipos de poliacrilamida feita em seis valores de pH, T= 25 °C.....	68
Figura 4.2 – Eficiência de remoção do níquel como função da variação da concentração dos diferentes tipos de poliacrilamida feita em seis valores de pH, T= 25 °C.....	70
Figura 4.2 – Diagrama de Pareto para a eficiência de remoção do cádmio.	75
Figura 4.3 – Diagrama de Pareto para a eficiência de remoção do níquel.	76
Figura 4.4 – Superfície de resposta da ação do pH e da ionicidade sobre a eficiência de remoção para cádmio (a) e para o níquel (b).....	77

Capítulo 5

Figura 5.1 – Célula eletrolítica	82
Figura 5.2 – Eficiência de remoção de Zn^{2+} usando poliacrilamida. Análise feita em T= 25 °C e pH da solução igual 6,0.....	86

Figura 5.3 – Eficiência de remoção de Zn^{2+} combinando CTAB e poliacrilamida. Análise feita a 25 °C e pH da solução igual a 6,0.....	87
Figura 5.4 – Valores do K_{ps} para cada tipo de poliacrilamida.....	88

Capítulo 6

Figura 6.1 – Conjunto de banhos usados no processo de eletrodeposição.....	94
Figura 6.2 – Fluxograma genérico de uma unidade de produção em uma galvânica.....	95
Figura 6.3 – Formação de flocos de cátions metálicos usando polímero iônico.....	96
Figura 6.4 – Eficiências de remoção do Ni^{2+} a partir de um efluente sintético composto, em T= 25 °C e pH= 5,0.....	99
Figura 6.5 – Eficiências de remoção do Cu^{2+} a partir de um efluente sintético composto, em T= 25 °C e pH= 5,0.....	99
Figura 6.6 – Eficiências de remoção do Ni^{2+} feita a partir de um efluente real em T= 25 °C e pH= 5,0.....	100
Figura 6.7 – Eficiências de remoção do Cu^{2+} feita a partir de um efluente real em T= 25 °C e pH= 5,0.....	101
Figura 6.8 – Seletividade da poliacrilamida do cobre em relação ao níquel em um efluente sintético em T= 25 °C e pH= 5,0.....	103
Figura 6.9 – Seletividade da poliacrilamida do cobre em relação ao níquel em um efluente real em T= 25 °C e pH= 5,0.....	103

Capítulo 7

Figura 7.1 – Mecanismo de formação do carbonato de cálcio.....	108
Figura 7.2 – Monômero da poliacrilamida.....	111
Figura 7.3 – Concentração de íons Ca^{2+} em função da concentração inicial de poliacrilamida, T= 25 °C.....	112
Figura 7.4 – Concentração de íons Ca^{2+} em função da concentração de PAA05, tendo a temperaturas como parâmetro.....	113
Figura 7.5 – Representação dos valores do K_{ps} obtidos em meio aquoso e em solução aditivada com PAA05 em diferentes temperaturas, acompanhados das concentrações de Ca^{2+} em cada situação.....	115
Figura 7.6 – Valores de ΔG em meio aquoso e em solução aditivada com PAA05 em diferentes temperaturas.....	116

Lista de tabelas

Capítulo 2

Tabela 2.1 – Limites para algumas espécies inorgânicas presente em água doce.....	24
Tabela 2.2 – Diferenças entre a fisissorção e a quimissorção	31

Capítulo 3

Tabela 3.1 – As poliacrilamidas utilizadas e as suas respectivas cargas iônicas.....	51
--	----

Capítulo 4

Tabela 4.1 – Tipos de poliacrilamida usados na remoção de Ni ²⁺ e Cd ²⁺	66
Tabela 4.2 – Sais usados no procedimento experimental.....	67
Tabela 4.3 – Valores reais e níveis dos fatores.....	72
Tabela 4.4 – Matriz codificada	73
Tabela 4.5 – ANOVA.....	74

Capítulo 5

Tabela 5.1 – Tipos de poliacrilamida usados neste experimento	84
Tabela 5.2 – Parâmetros químicos para os componentes utilizados no processo de remoção do Zn ²⁺ a partir de uma corrente aquosa.....	88

Capítulo 6

Tabela 6.1 – Polímeros usados em todos os procedimentos experimentais	98
---	----

Capítulo 7

Tabela 7.1 – Polímeros usados em todos os procedimentos experimentais	111
Tabela 7.2 – Valores do K _{ps} obtidos em meio aquoso e em solução aditivada com PAA05 em diferentes temperaturas.....	115
Tabela 7.3 – Parâmetros termodinâmicos do processo.....	117

Lista de abreviaturas

Abreviatura	Significado
<i>a</i>	Atividade
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CAS	Chemical Abstracts Service
C_f	Concentração final
C_i	Concentração inicial
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CTAB	Brometo de (n-hexadecil)trimetilamônio
EPA ou USEPA	Environmental Protection Agency (EUA)
ER(%)	Eficiência de remoção, valores em percentuais
F_{cal}	Fcalculado
F_{Tab}	Ftabelado
GL	Grau de libedade
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
K_{ps}	Constante do produto de solubilidade
MQ	Média quadrática
ONU	Organização das Nações Unidas
PAAAd	Poliacrilamida aniônica
PAAAd77	Poliacrilamida com grau de ionicidade igual a 77%
PAAAd56	Poliacrilamida com grau de ionicidade igual a 56%
PAAAd45	Poliacrilamida com grau de ionicidade igual a 45%
PAAAd34	Poliacrilamida com grau de ionicidade igual a 34%
PAAAd10	Poliacrilamida com grau de ionicidade igual a 10%
PAAAd05	Poliacrilamida com grau de ionicidade igual a 5%
S	Solubilidade molar
SAB	Seletividade do componente A em relação ao B
SQ	Soma quadrática

Letras gregas

Símbolo	Significado
γ	Coefficiente de atividade
μ	Força iônica

CAPÍTULO 1

Introdução geral

1. Introdução

Até a primeira metade do século XX havia a opinião dominante de que o meio ambiente seria uma fonte infindável de recursos naturais. A fim de alertar a comunidade internacional sobre sérios problemas pelos quais alguns povos poderão passar e que seriam graves complicadores sociais como a falta de qualidade na água potável ou na destinada à irrigação. A partir dos anos de 1960, organismos multilaterais, especialmente a Organização das Nações Unidas (ONU), começaram a convocar a sociedade e os governos para tomar fortes iniciativas. O objetivo seria de garantir a preservação ambiental, com vista a assegurar o progresso com preservação ambiental, de forma que haja uma harmonia entre as partes. A partir dessa década, então, medidas legais ainda tímidas foram tomadas nesse sentido. Deste modo, a sociedade estava afirmando que o desenvolvimento é inevitável, mas também é desejável a sanidade e proteção do solo de onde são retirados os seus alimentos, da água da qual fazem uso, de suas matas e florestas e do ar que respiram. Enfim, era necessário um crescimento industrial harmônico com a natureza e não a destruição dos bens naturais usufruídos por muitas pessoas.

O Brasil também seguiu a tendência, criou órgãos (como o IBAMA em 1989) e passou a publicar leis que garantiriam a defesa do meio ambiente e assegurariam a qualidade de vida com respeito à natureza e a todas as formas de vida. A Lei de Política Nacional do Meio Ambiente (lei nº. 6.938/81) é considerada um marco legal, pois ela passou a orientar as próximas propostas de políticas públicas ambientais preparadas por outras unidades da federação (BRASIL, 1981).

Atividades humanas, das mais básicas realizadas no recesso de nossos lares, até as de maior complexidade tecnológica, são capazes de gerar algum tipo de resíduo. Alguns deles têm impactos pouco expressivos, outros, ao contrário, podem gerar danos consideráveis ao meio ambiente, e por conseguinte à flora e à fauna que dele fazem parte. Uma forma abrangente de classificar esses resíduos é como sendo de origem orgânica ou inorgânica.

Os metais pesados são, em geral, também vistos como substâncias bastante maléficas à saúde humana e de outros animais (RENGARAJ; YEON; MOON, 2001), sendo capazes até de causar graves desequilíbrios ambientais quando lançados em grande quantidade ou em concentração além do limite estabelecidos por decretos legais (MEENA *et al.*, 2005). Entretanto, os metais pesados são cada vez mais usados em diversos produtos que são absolutamente necessários em nosso dia a dia, o que leva a número crescente de pessoas expostas à contaminação, de forma direta ou indireta, com essas substâncias.

O lançamento de efluente líquido com alta concentração de metais pesados é uma realidade em muitos distritos industriais não apenas no Brasil, mas em outros de economia emergente assim como nos países industrializados. Destaque-se o aumento considerável nos últimos 50 anos da contaminação da água, bem como do solo, gerada por atividades industriais (SHARMA; AGRAWAL, 2005). A fim de se evitar fortes agressões ao meio ambiente vindas deste tipo de contaminante foi publicada, pelos governos, uma vasta legislação ambiental que estabelece limites máximos para os lançamentos desses efluentes sejam no ar, no solo ou na água. No Brasil, o CONAMA publicou a Resolução nº. 430/2011 a qual estabelece padrões para a concentração máxima de vários metais pesados em meio líquido (CONAMA, 2011).

Para cumprir as exigências legais em vigor foram criadas técnicas que garantem a redução da concentração desses contaminantes, adequando com isso o efluente aos limites máximos de agentes tão ofensivos. Sempre buscando, ao final do tratamento, valores bem abaixo desses limites.

Este trabalho apresenta o uso de um material alternativo àqueles há muitos anos usados no tratamento de águas residuais ricas em metais pesados. Para executá-lo, a poliacrilamida aniônica, um polímero que pode ser encontrado com diferentes graus de ionicidade, foi usada como agente floculante desses cátions dissolvidos, o que permitiu a remoção dessas espécies na forma de uma fase sólida insolúvel e estável. Utilizou-se um efluente sintético simples ou composto e ainda um efluente real o qual chegou com sua carga de substâncias que traduz o processo em andamento no instante da coleta. O agregado sólido foi facilmente separado da corrente líquida por filtração, enquanto a parte líquida seguirá para análise a fim de se determinar a concentração residual de íons.

O principal objetivo desta pesquisa é o desenvolvimento de uma metodologia experimental para a remoção de íons metálicos, a partir de um efluente sintético, por meio da formação de uma fase sólida que condensa essas espécies e facilita sua separação. Na realização de todo o procedimento experimental foi usada a poliacrilamida iônica (com variado grau de ionicidade), um polímero comercial amplamente difundido no mercado.

O presente trabalho está organizado na forma de artigos e foi dividido em 7 capítulos. O capítulo 1º apresenta uma introdução geral. O 2º, uma revisão bibliográfica que serviu de base teórica para o desenvolvimento do procedimento experimental. O 3º capítulo trata-se de um artigo publicado e intitulado “Remoção de Cu^{2+} e Zn^{2+} de um meio aquoso usando poliacrilamida iônica” e mostra a ação da poliacrilamida com diferentes graus de ionicidade na

remoção desses íons sob influência do pH. O 4º capítulo intitulado “Ação da ionicidade da poliacrilamida e do pH na remoção de íons Cd^{2+} e Ni^{2+} visando uma otimização do processo”, usa os dados experimentais para alimentar um *software* e obter as condições mais favoráveis nas quais se obtém os melhores índices de remoção. O 5º capítulo intitulado “Remoção de Zn^{2+} pela ação combinada de CTAB e poliacrilamida de diferentes graus de ionicidade”, junta a leve tendência desse tensoativo de induzir a floculação para reforçar a da poliacrilamida. O 6º capítulo intitulado “Remoção de Ni^{2+} e Cu^{2+} do efluente de uma indústria galvânica”, testa as ionicidades da poliacrilamida frente a um efluente real sem prévio tratamento de uma galvânica. O 7º capítulo intitulado “uso da poliacrilamida na inibição da formação de carbonato de cálcio”, avalia o grupamento funcional da poliacrilamida na inibição da formação de depósitos de carbonato de cálcio. Finalmente, no 8º capítulo são apresentadas as conclusões gerais deste trabalho.

Nos ensaios experimentais realizados neste trabalho todos dos efluentes foram submetidos ao processo de tratamento uma única vez sempre e em batelada. Houve um rigoroso controle das análises, do pH do meio e das concentrações das soluções para garantir as condições técnicas de replicabilidade do teste.

1.1. Referências

BRASIL. **Política Nacional do Meio Ambiente**. Brasil, 1981. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/Ccivil_03/Leis/L6938.htm>

CONAMA. **Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes**. Brasil MMA, 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>

MEENA, A. K., MISHRA, G. K., RAI, P. K., RAJAGOPAL, C., NAGAR, P. N.. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 122, n. 1–2, p. 161–170, 2005.

RENGARAJ, S.; YEON, K.-H.; MOON, S.-H. Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins. **Journal of Hazardous Materials**, v. 87, n. 1–3, p. 273–287, 2001.

SHARMA, R. K.; AGRAWAL, M. Biological effects of heavy metals: An overview. **Journal of Environmental Biology**, v. 26, n. 2, p. 313, 2005.

CAPÍTULO 2

Revisão bibliográfica

2. Revisão bibliográfica

Este capítulo apresenta parte da vasta pesquisa bibliográfica realizada que serviu de base teórica para a realização deste trabalho, estando o mesmo dividido em duas partes, a fundamentação teórica e o estado da arte.

Os metais pesados têm ocorrência natural na Terra, condição na qual eles não oferecem grandes riscos à saúde das pessoas. A sua obtenção é feita a partir de minerais com diferentes formas químicas, como sulfetos (de níquel e chumbo, por exemplo) ou óxido (óxido de cobre, por exemplo), ou ainda em ambas. Na tabela periódica (mostrada na Figura 2.1) eles ocupam a região central, sendo todos sólidos em condições ambiente, exceto o mercúrio e com características próprias dos metais.

Figura 2.1– Os metais pesados na tabela periódica

VB 5	VB 6	VB 7	VIII B 8 9 10			IB 11	IIB 12	13 Al	14 Si
23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge
51	52	55	56	58,9	58,7	63	65	70	73
41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	49 Cd	50 In	51 Sn
93	96	99	101	103	106	108	112	115	119
73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb
181	184	186	190	192	195	197	201	204	207

Fonte: IUPAC¹

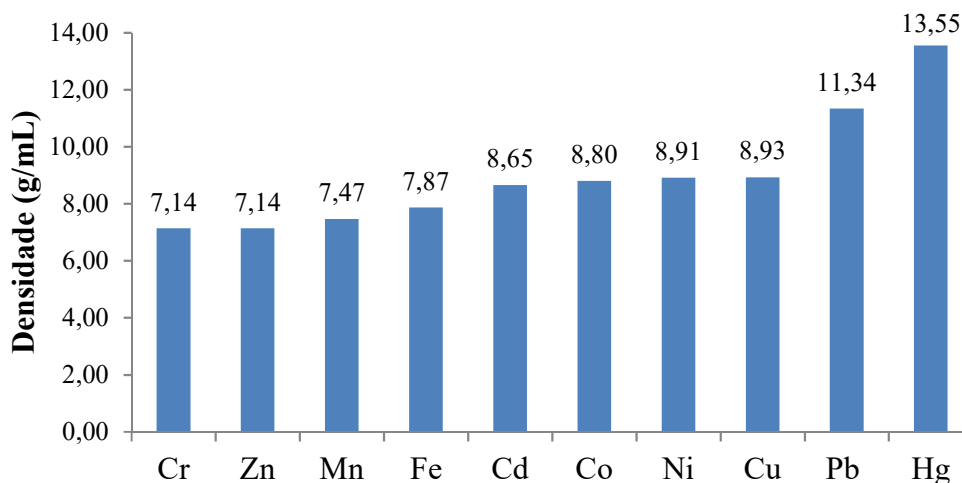
Do total dos elementos metálicos mostrados na tabela periódica, cerca de 20 deles são rotulados como tóxicos, dos quais, metade faz parte de distintas atividades industriais que resultam em efluentes capazes de acarretar sérios inconvenientes ao bem-estar das pessoas (KAZEMIPOUR *et al.*, 2008). Os metais pesados são geralmente associados a elementos tóxicos e com alto grau de periculosidade mesmo em baixas concentrações. De acordo com a NBR-10004/04 eles estão classificados como resíduos de classe 1, para os quais o descarte precisa ser controlado (ABNT, 2004).

O termo “metal pesado” é um conceito genérico, largamente difundido, apesar de ser controverso para algumas classes de pesquisadores, o qual também inclui metaloides como o

¹ Tabela disponível em: https://www.iupac.org/cms/wp-content/uploads/2015/07/IUPAC_Periodic_Table-28Nov16.jpg

tálio e o arsênio (TCHOUNWOU *et al.*, 2012). De modo geral é dito que eles são caracterizados por ter elevada massa atômica e uma densidade superior a 5 g/cm³, (DUFFUS, 2002), como visto na Figura 2.2.

Figura 2.2 – Densidade dos metais pesados mais comuns



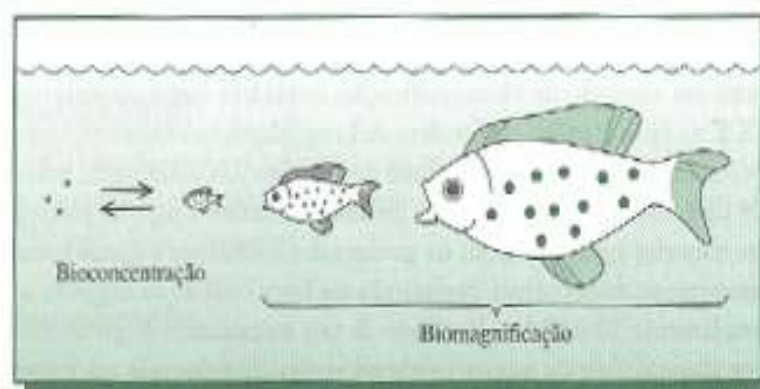
Fonte: IUPAC

Para a maioria dos elementos mostrados na Figura 2.2, como micronutrientes, alguns deles desempenham um importante papel no metabolismo de plantas e animais, o que, por vezes os torna imprescindíveis para o pleno desenvolvimento destes seres, pois a falta deles leva a graves distúrbios, alguns com consequências irreparáveis. Porém, apenas traços (quantidades muito baixas) são necessários para que eles desempenhem satisfatoriamente funções bioquímicas e fisiológicas, pois além do limite tolerável eles têm efeito adverso (JAISHANKAR *et al.*, 2014). Entretanto, pela ação antrópica, a concentração dos mesmos poderá atingir um nível absolutamente inadequado ao ser humano e um dos principais vetores dessa contaminação é a água.

A água pura, livre de patógenos ou qualquer material tóxico, é fundamental à vida e às atividades das pessoas ou como parte indispensável do ciclo produtivo de várias indústrias. Entretanto, a sua qualidade está se tornando cada vez mais comprometida devido aos numerosos componentes indesejáveis que ela pode conter (McCULLAGH *et al.*, 2007). Por isso, a água tornou-se a principal via de exposição a contaminantes, de forma direta ou indireta (MUDGAL *et al.*, 2010), não sendo a ingestão a única forma de ser afetado, pois os metais pesados também podem chegar pela inalação de partículas carregadas pelo ar ou pelo contato com a pele.

Os metais pesados se diferenciam dos compostos orgânicos tóxicos por não serem totalmente biodegradados, embora possam ser transformados em formas insolúveis e, portanto, biologicamente indisponíveis, a menos que voltem a espécies solúveis. Devido à sua elevada mobilidade e solubilidade em água, eles podem ser retidos por organismos vivos e daí entrar na cadeia alimentar. E quando ingeridos além da concentração permitida, pode causar sérios distúrbios de saúde. Por não serem degradáveis, alguns compostos são chamados biomagnificados, ou seja, aqueles cuja concentração aumenta ao longo da cadeia alimentar sofrendo assim uma bioconcentração, no caso de peixes, sua concentração ocorre nos tecidos adiposos tornando-se maior do que na água em que ele está (BAIRD; CANN, 2011), como mostra a Figura 2.3.

Figura 2.3 – Bioconcentração de metais pesados em organismos vivos



Fonte: (BAIRD; CANN, 2011)²

Um dos casos mais conhecidos de contaminação por metal pesado ocorreu na região amazônica, norte do Brasil, onde são desenvolvidas atividades de garimpagem de ouro (LACERDA *et al.*, 1991). O mercúrio puro é comumente usado para separar o ouro que está finamente misturado ao cascalho, ao ser derramado e misturado a essa massa de detritos, então estes dois metais unem-se e formam uma amálgama. O processo de separação é feito pela adição de calor, com isso o mercúrio evapora, deixando apenas o ouro. Esse vapor, mais o resíduo do mercúrio não reagido são responsáveis por uma triste história de contaminação de um grupo numeroso de operários, moradores de comunidades ribeirinhas e inocentes povos indígenas, além de muitas espécies de animais aquáticos.

² Publicação com autorização da Editora Bookman.

A contaminação por mercúrio pode ocorrer pela exposição aos seus vapores que têm boa solubilidade no sangue, o que favorece sua assimilação; nesse caso, as vítimas são principalmente os garimpeiros que aquecem a amálgama sem nenhuma proteção. O mercúrio metálico livre na natureza pode ser oxidado, o que potencializa seu grau de periculosidade (WASSERMAN; HACON, 2001).

Outro acontecimento importante envolvendo a contaminação por metais pesados ocorreu na década de 1960 na Califórnia, Estados Unidos, quando o cientista americano Clair Patterson contrariou as palavras de gigantes da indústria petrolífera, de autoridades e até de seus colegas cientistas, ao denunciar os elevados níveis de chumbo na atmosfera e no oceano fruto da ação humana. Como consequência disso, também foi observado um aumento na concentração de chumbo no sangue das pessoas residentes da área urbana, o que estava deixando-as doentes. Patterson concluiu que o nível de chumbo presente nessas pessoas era de 100 vezes maior que os níveis naturais (PATTERSON, 1965). Esta conclusão abalou a comunidade científica, pois esse salto ocorreu num curto período de tempo que teve início com a revolução industrial. (BINDLER, 2011).

A partir da década de 1980 cresceu de forma mais acentuada o consumo de equipamentos elétricos e eletrônicos, tais como televisão, computadores, rádios, telefones celulares, etc. Hoje, ao se tornarem obsoletos, por qualquer motivo, esses aparelhos são descartados, geralmente em locais inadequados, tornando-se outra grande fonte de contaminação, especialmente do solo, com grande chance de vê-la chegar a algum corpo d'água levada pela chuva ou pela água local do subsolo (FU *et al.*, 2008; OLUBANJO; OSIBANJO; NNOROM INNOCENT, 2015).

O Brasil tem sua própria legislação ambiental, mas também recepciona normas de outros organismos estrangeiros como EPA (ou USEPA) (EPA, 2013), a Organização Mundial de Saúde e a Agência Internacional de Energia Atômica, ambas ligadas à ONU, e agências europeias, desde que os parâmetros estabelecidos por eles sejam compatíveis com aqueles dispostos pelos órgãos nacionais – se não, prevalecerá a padronização brasileira – ou caso não haja uma legislação tratando de um tema bem específico. Com relação aos limites individuais para algumas espécies inorgânicas presentes em água doce destinada, dentre outras, ao consumo humano e à irrigação de hortaliças a serem consumidas cruas, o CONAMA estabelece os limites apresentados na Tabela 2.1:

Tabela 2.1 – Limites para algumas espécies inorgânicas presente em água doce

Parâmetro inorgânico	Valor máximo
Alumínio dissolvido	10^{-1} mg/L Al
Arsênio total	10^{-2} mg/L As
Cádmio total	10^{-3} mg/L Cd
Chumbo total	10^{-2} mg/L Pb
Cobre dissolvido	$9 \cdot 10^{-3}$ mg/L Cu
Cromo total	$5 \cdot 10^{-2}$ mg/L Cr
Ferro dissolvido	$3 \cdot 10^{-1}$ mg/L Fe
Mercúrio total	$2 \cdot 10^{-4}$ mg/L Hg
Níquel total	$2,5 \cdot 10^{-2}$ mg/L Ni
Zinco total	$1,8 \cdot 10^{-1}$ mg/L Zn

Fonte: (CONAMA, 2005)

A elevação nos níveis de agentes contaminantes de origem antrópica está associada ao aumento da atividade industrial em diversas regiões do planeta. A atuação das indústrias neste caso deve-se ao grande volume de efluente com elevada carga ou com uma variedade de contaminante. Por isso, várias técnicas de remoção foram desenvolvidas a fim de garantir o máximo possível de segurança no descarte desses rejeitos (WONG *et al.*, 2003a; ZHENG *et al.*, 2007).

2.1. Processos industriais com grande potencial de contaminação

2.1.1. Galvanoplastia

A galvanoplastia é uma técnica eletrolítica usada no tratamento de superfícies metálicas. Consiste na aplicação de uma película de óxido metálico, visando protegê-las da corrosão ou de outro ataque químico, isolando-as do ambiente externo. A galvanoplastia pode ainda promover uma melhoria na resistência da superfície ao desgaste mecânico, ou ainda para fins decorativos, tornando-a mais atraente, para isso se faz uso de metais nobres como ouro ou prata. Há também a possibilidade de que essa técnica seja aplicada em superfícies plásticas. Os principais consumidores de peças galvanizadas ou que sofreram eletrodeposição são as indústrias automotivas, de utensílios domésticos (talheres, panelas etc.) e de componentes elétricos em geral e a construção civil.

O processo consiste em passar uma corrente elétrica por uma solução iônica, um banho eletroquímico que contém o sal do metal que se deseja depositar na superfície de interesse. Além desse banho, o sistema é constituído por um catodo (eletrodos carregados negativamente), um anodo (eletrodos carregados positivamente) e uma fonte elétrica. Trata-se de um processo que envolve um conjunto de etapas feitas em tanques individuais, chamados banhos de imersão. É muito comum que estes banhos contenham alta concentração de tipos diferentes de metais pesados tais como cobre, zinco, níquel, cádmio, cromo etc. (EOM *et al.*, 2005). Ao final do processo entre 30 e 40% de todo metal usado é efetivamente consumido, a porção restante é descartada (DERMENTZIS; CHRISTOFORIDIS; VALSAMIDOU, 2011). Todo o processo é composto pelos estágios de pré-tratamento, galvanização, lavagem, passivação e secagem.

A primeira etapa, a limpeza, prepara a peça para o processo. Consiste num banho com solventes para promover o desengraxamento (ou desengorduramento), em um meio que pode ser ácido ou básico. Esta fase deve garantir que o revestimento tenha uma boa aderência e seja o mais uniforme possível, por isso além desse tratamento químico poderá ser feita uma intervenção mecânica como um lixamento. Ao sair, a peça deve estar isenta de qualquer incrustação ou até imperfeições físicas que comprometam a etapa seguinte. Na segunda etapa, a deposição eletrolítica, o objeto a ser protegido, geralmente, é usado como catodo no banho eletrolítico formado por eletrólitos de alta pureza podendo também conter algum agente complexante, como os que são à base de cianeto. Então, influenciados pelo campo elétrico criado entre os dois eletrodos, os íons metálicos sofrem redução e aderem à superfície da peça, da qual passam a fazer parte de forma indissociável.

A passivação fixa o metal à peça dando-lhe acabamento como o brilho característico. Todo o material não reagente é lançado pelos efluentes destes tanques. Um dos agravantes do processo é que, por trabalhar com banho quente, parte do solvente evapora e carrega o ar ambiente com voláteis orgânicos perigosos. O efluente geral deste tipo de processo é muito diversificado, mas também é fato que ele está altamente concentrado em metais pesados além dos orgânicos não voláteis (IDRISB; HISHAM; HAMIDC, 1996).

Esse tipo de indústria é uma das principais fontes de descarte de metais pesados (MEENA *et al.*, 2005). A remoção desses constituintes do efluente é feita geralmente pela precipitação química na qual o metal é removido na forma de hidróxido ou complexos insolúveis. De fato, esta reação química reduz consideravelmente a concentração de íons em solução, porém, como produto, temos a formação de uma borra (ou lama) igualmente muito

tóxica por ser rica nos mesmos metais pesados, não sendo, portanto, permitido seu descarte em local inadequado.

2.1.2. Atividade de mineração

Recentemente assistimos àquele que é considerado o maior desastre socioambiental da história do Brasil, em 5 de novembro de 2015, o rompimento da barragem do Fundão, contendo rejeitos de mineração pertencente à Samarco Mineradora S.A., no município de Mariana (MG). Esse acidente atingiu e fez transbordar uma segunda barragem, a de Santarém, logo abaixo da primeira. No total, cerca de $5,5 \cdot 10^7$ m³ de lama foram lançados e carregados ao longo de mais de 600 km, desde o município de Mariana, acabando por desaguar no Oceano Atlântico na cidade litorânea de Linhares (ES), deixando um desolador rastro de destruição por todo o seu percurso.

A barragem do Fundão foi construída para ser o reservatório dos resíduos sólidos e da água oriundos do beneficiamento do minério de ferro explorado na própria região. Esse rejeito sólido era formado em sua maioria por cascalho, argila, materiais finamente divididos, que são naturalmente produzidos numa quantidade excessiva. Com o rompimento, a forte enxurrada saiu carregando esse entulho seguindo pelo curso do rio Doce, que forma a maior bacia hidrográfica da região Sudeste. Os sedimentos depositados no leito desse rio ou nos locais invadidos pela violenta corrente de água danificaram fortemente os ecossistemas locais. Some-se a isso a turbidez da água que levou à morte grande quantidade de animais aquáticos, incluindo algumas espécies endêmicas ou em extinção.

Em relatório, especialistas da ONU denunciam que a lama tóxica arrastou consigo toneladas de resíduos de minério de ferro e outros produtos químicos usados na atividade de mineração, com grande potencial para contaminar o solo, os rios e conseqüentemente o sistema de captação e distribuição de água para as mais diversas finalidades (ONU, 2016). Estudos mais recentes apontam a presença de elementos como arsênio, manganês, chumbo, alumínio e ferro em amostras da água e da lama recolhidas ao longo do rio Doce, sendo que para alguns deles os níveis estão acima do permitido por lei. Vale ressaltar que, por ser uma região onde as atividades de mineração e garimpo são desenvolvidas há muito tempo, parte do aumento da concentração de elementos não deve ser atribuída exclusivamente à lama trazida com o rompimento da barragem. Destaque-se que a força da água acabou por revolver os sedimentos já existentes no leito dos rios e com isso liberar esses agentes.

2.1.3. Curtume

A pele de alguns animais pode ser preservada do processo natural de decomposição aplicando-lhe o curtimento (FREITAS; MELNIKOV, 2006). Como resultado, temos um valorizado material usado na fabricação de bolsas, roupas e adereços, revestimento de estofados etc. Os tipos de pele mais comumente usados são as de bovinos, caprinos e ovinos, ou de animais selvagens como o jacaré. O uso de peças como essas é muito antigo e nos remete às eras mais remotas da história humana. Porém, até chegar ao ponto de poder ser trabalhado, a matéria bruta sofre uma série de intervenções.

O curtimento preserva a parte fibrosa da pele, resultando em um couro apto a ser usado na confecção de vários produtos. O processo é formado por três etapas principais, a ribeira, o curtimento e o acabamento. Na ribeira, das três camadas que formam a pele, a hipoderme e a epiderme são retiradas, sendo mantida apenas a derme, o que ainda a deixa vulnerável à ação de micro-organismos. Esta fase consiste na limpeza de partes que não poderão fazer parte da peça acabada e prepara a pele para os estágios seguintes. O curtimento é feito em banhos nos quais a peça fica submersa. O líquido que forma esses banhos, além de alguns produtos orgânicos, é rico em sais de metais como os de alumínio, de ferro e cromo que se destaca como o agente mais amplamente usado nos curtumes. O couro que sai do tratamento com cromo chamado de *wet blue*. Ao sair do curtimento, o couro está apto a ser tingido e trabalhado para formar uma grande variedade de objetos (DAUDT; GRUSZYNSKI; KÄMPF, 2007). Na última etapa, o acabamento, o couro receberá o tratamento que dará a sua aparência final. Nela, além do tingimento, outros produtos serão aplicados para conferir propriedades como a maciez, a flexibilidade, a resistência à tração etc.

O cromo apresenta dois estados de oxidação mais comuns, o Cr^{3+} e o Cr^{6+} , ambos prejudiciais aos seres vivos. O Cr^{3+} é pouco solúvel em água, contrapondo-se ao Cr^{6+} que é bastante solúvel, o que o tornou um potencial agente contaminante agravado pelo fato de o oxigênio do ambiente oxidar o Cr^{3+} para o Cr^{6+} .

Os curtumes sempre foram grandes agressores do meio ambiente (ALVES *et al.*, 1993). Seus efluentes (do banho ou da lavagem) têm altas concentrações de matéria orgânica e químicos inorgânicos, dentre os quais os metais pesados (JORDÃO; PEREIRA; JHAM, 1997). De modo geral, os curtumes são construídos fora de centros urbanos, pois essas indústrias desprendem um forte odor desagradável.

Há no Território Nacional um dos maiores rebanhos de bovinos do planeta (TANINAKA *et al.*, 2015), conseqüentemente a produção de couro adquire uma certa relevância, apesar ele de ainda ser tratado como um produto secundário. Atualmente o Brasil tem importante participação no mercado de exportação de couro, contando com 450 curtumes instalados em vários estados sendo as regiões sul e sudeste as maiores produtoras de couro (SANTOS *et al.*, 2002).

2.2. Técnicas remoção de metais pesados de efluente aquoso

Nos efluentes industriais é comum ter-se um efluente composto, ou seja, formado por mais de uma substância. Para solucionar esse problema várias técnicas de remoção de material dissolvido foram criadas. No caso dos metais pesados, em particular, a técnica depende de parâmetros como, a espécie a ser tratada, o volume da corrente de líquido, a presença de interferentes, como sólidos dispersos. Dentre as técnicas de maior uso no tratamento de efluentes industriais com elevado teor de metais pesados estão a precipitação química, a troca iônica, a coagulação-floculação, adsorção e o tratamento eletroquímico.

2.2.1. Precipitação química

Uma das técnicas mais comumente usadas no tratamento de metais dissolvidos em solução aquosa é a precipitação química. O ajuste do pH é a condição básica para a execução dessa técnica (CHEN *et al.*, 2009). Por isso, sua aplicação pode ser feita pela utilização de um agente alcalinizante que é capaz de elevar e estabilizar o pH do meio até uma faixa adequada para a obtenção de uma fase sólida insolúvel, chamada de lama, (MATLOCK; HOWERTON; ATWOOD, 2002; MEUNIER *et al.*, 2006), que poderá ser retirada por filtração, centrifugação ou decantação (CHARERNTANYARAK, 1999). Este precipitado pode vir como um carbonato, sulfato ou hidróxido metálico, ou ainda como uma combinação desses (KURNIAWAN *et al.*, 2006), conforme mecanismo mostrado de modo genérico na Equação 2.1 no qual um metal (M^{n+}) é removido na forma seu hidróxido $M(OH)_m$.



A fase inicial desta técnica requer agitação constante visando a homogeneização dos reagentes. A fase coloidal é formada por um precipitado geralmente amorfo, apesar de em alguns casos pequenos cristais também serem observados, e começa a tomar forma à medida que a solução vai tornando-se saturada do produto que promove a supersaturação e a

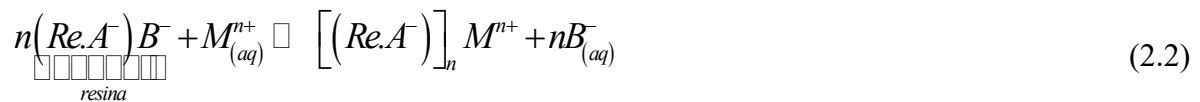
consequente formação do composto insolúvel. A precipitação química ocorre em estágios como a nucleação, o crescimento do cristal e a floculação (ERDEMIR; LEE; MYERSON, 2009).

Os flocos inicialmente dispersos por todo o meio tendem a aglomerar-se e acomodar-se na superfície do recipiente, processo que pode ser agilizado pelo uso de coagulantes que aglutina as partículas, aumentando sua massa e diminuindo sua porosidade, o que permite uma queda acentuada dos flocos.

2.2.2. Troca iônica

A troca iônica permite a substituição de um íon em particular, ou grupo, presente numa solução, por outro contido na superfície de uma matriz sólida insolúvel (CHOI; JEONG, 2008), por força da eletricidade estática. Esta seleção substitui uma espécie de maior toxicidade por outra de menor influência no meio ambiente. Assim dizemos que a resina é seletiva para determinado íon.

As resinas de troca iônica podem ser aniônicas, indicadas para remover orgânicos como nitrato, sulfatos etc., ou catiônicas para remover metais (DĄBROWSKI *et al.*, 2004). O seu mecanismo de permuta está mostrado na Equação 2.2.



Para tratar uma corrente líquida com íons metálicos em excesso, a troca iônica também mostra-se como uma alternativa bastante favorável. Especialmente quando comparada aos adsorventes não específicos que não são capazes de agir junto às espécies que merecem uma atenção exclusiva (GODE; PEHLIVAN, 2006).

A técnica da troca iônica pode ser feita por meio de resinas poliméricas sintéticas cuja vantagem é a elevada seletividade, o que lhe conferem maior eficiência (RENGARAJ; YEON; MOON, 2001). Além de ser usada no tratamento de efluentes industriais ricos em contaminantes inorgânicos, ela é largamente difundida na adequação de águas que abastecem caldeiras, pois os sais dissolvidos (destacando-se Ca^{2+} e Mg^{2+}) podem precipitar e formar incrustação e serem causadores de um tipo de corrosão conhecida como pites (ou *pittings*) que se desenvolve em lugares pontuais da superfície metálica.

A troca iônica é usada essencialmente quando não há uma fase dispersa, como sólidos finamente divididos ou outras substâncias comumente usadas no tratamento de metais pesados

como os coagulantes, pois eles podem obstruir os pontos de conexão e impedir a permuta entre os íons.

2.2.3. Coagulação-floculação

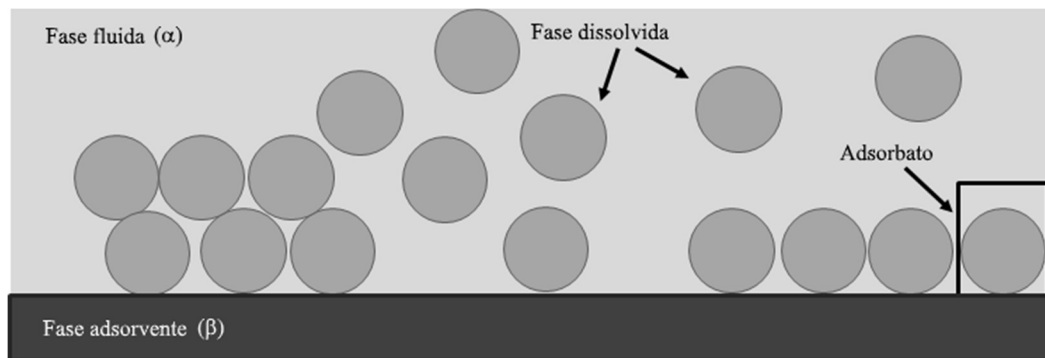
A formação de pequenos flocos pode ocorrer naturalmente quando águas salinas encontram-se com outras ricas em material disperso. Para Karbassiet *al.* (2008a) que estudaram a floculação dos metais Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Mn^{2+} a partir da mistura de águas do rio Babolrud com águas do Mar Cáspio em diferentes proporções de salinidade. A taxa de floculação foi maior para o cobre (77,9%), seguida pelo zinco (74,6%), manganês (64,97%), chumbo (38,2%) e níquel (12,2%). Para esses autores parâmetros como o carbono orgânico dissolvido, a dureza total e a condutividade elétrica não desempenham qualquer papel na floculação de Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Mn^{2+} , enquanto a floculação de Cu^{2+} é controlada pelo pH. Em outro momento, Karbassiet *al.* (2008b) estudaram a floculação de Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Mn^{2+} causada pelo encontro das águas do rio Haraz com o mar Cáspio em diferentes proporções de salinidade. Nesse caso o carbono orgânico total, a dureza total e a condutividade elétrica são irrelevantes no processo de floculação. Sendo a floculação do Zn^{2+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} controlada principalmente pelo pH e o nitrogênio total, enquanto a floculação do Pb^{2+} e Mn^{2+} ainda precisa de maiores estudos. No geral a tendência de floculação foi maior para o Zn^{2+} (85,5%), seguida pelo Mn^{2+} (55,2%), Cu^{2+} (39,6%), Pb^{2+} (33,7%) e Ni^{2+} (11,3%). Liet *al.* (2003) estudaram a remoção do cobre em efluente de galvanoplastia usando sulfato poliférrico como agente floculante em diferentes pH, para eles essa combinação teve sucesso em sua tarefa tornando-se mais eficiente em pH= 10. Bratskaya *et al.* (2009) usaram quitosana polianfótera na floculação de Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , em pH variando de 7,5 a 9,0, que se mostrou economicamente viável quando comparada à resina usada na troca iônica.

Mesmo contando com um vasto conjunto de pesquisas, ainda não é conhecido com clareza o mecanismo que governa processo conjunto de coagulação-floculação, fato que induz à produção de mais estudos nessa área.

2.2.4. Adsorção

A adsorção é um fenômeno de superfície na qual, espécies completamente dissolvidas em uma fase líquida ou gasosa (adsorbato) (α) se acumulam na superfície de uma fase sólida (adsorvente) (β), como mostrado na Figura 2.4, na qual é possível ver que a adsorção da espécie em solução pode ser feita em monocamada – à direita da figura –, caso em que esse fenômeno segue o modelo de Langmuir, ou em multicamada – à esquerda da figura –, seguindo o modelo proposto por Freundlich.

Figura 2.4 – Fenômeno da adsorção



Fonte: o autor

Ao discutir os fundamentos de adsorção é útil fazer a distinção entre a adsorção física (fisissorção) e a adsorção química (quimissorção). Para as quais a Tabela 2.2 traz as principais diferenças entre elas.

Tabela 2.2 – Diferenças entre a fisissorção e a quimissorção

Fisissorção	Quimissorção
Envolve apenas forças intermoleculares, relativamente fracas;	Envolve, essencialmente, a formação de uma ligação química entre a espécie adsorvida (adsorbato) e a superfície do adsorvente;
A reação é reversível	A reação é irreversível;
As energias envolvidas são fracas, de 5 a 40 kJ.mol ⁻¹ .	A energia envolvida é mais forte, de 40 a 800 kJ.mol ⁻¹ .

Fonte: (BOPARAI; JOSEPH; O'CARROLL, 2011)

É possível adotar duas perspectivas um pouco diferentes, mas inteiramente consistente na aplicação do princípio termodinâmico de equilíbrio para a adsorção. Assim a camada superficial, constituída por adsorbato mais adsorvente, pode ser considerada como uma única fase, que tende a ter as propriedades gerais de uma solução, essa visão foi originalmente formulada e aplicada por Gibbs. Desse modo, como expressa a Equação 2.3, a condição para o equilíbrio entre a fase adsorvida e a fase dispersa é observada quando o potencial químico (μ) de ambas as fases tornam-se iguais (RUTHVEN, 1984).

$$\mu_{\alpha} = \mu_{\beta} \quad (2.3)$$

Motivados por uma legislação cada vez mais severa quanto ao descarte de espécies tidas como perigosas ao meio ambiente, os estudos sobre a adsorção são cada vez mais aprimorados, pois se trata de um dos métodos mais utilizados, por ser bastante eficaz na remoção desses poluentes de uma corrente líquida. Sua eficiência, porém, está muito ligada ao tipo de adsorvente usado.

Os processos de adsorção são largamente utilizados para remoção de cor, odores ou sabores no tratamento e purificação de águas, óleos vegetais, produtos farmacêuticos, efluentes de processos etc., especialmente nos processos industriais executados em larga escala (DĄBROWSKI, 2001). A adsorção a partir de uma solução aquosa é mais complexa do que em fase gasosa. A condição de equilíbrio entre as moléculas do adsorbato (j) e os locais do adsorvente originalmente ocupados por molécula de água (CHANG; LAI; LEE, 2016), está apresentado na Equação 2.4.

$$j_{(aq)} + H_2O_{(ad)} \rightleftharpoons j_{(ad)} + H_2O_{(aq)} \quad (2.4)$$

A exigência da adequada capacidade adsorptiva deve ser influenciada pela escolha do melhor adsorvente sendo as estruturas macroscópica e microscópica do material de fundamental importância, além de serem garantidas as condições mais favoráveis para que ela ocorra.

Adsorventes são materiais que apresentam características que os tornam passíveis de uma combinação seletiva com solutos em uma fase gasosa ou líquida. Leis ambientais mais rigorosas fomentaram pesquisas no desenvolvimento de novos materiais e no aperfeiçoamento daqueles que têm uso consagrado, dentre os quais há aqueles que serão apresentados nos subitens a seguir:

2.1.4.1. Carvão ativado

O carvão ativado é o adsorvente inerte com mais longo tempo de uso, empregado tanto para remover agentes orgânicos como inorgânicos. Ele é obtido pela decomposição térmica de matéria orgânica, seguida do processo de ativação, que irá potencializar a rede porosa capaz de reter a substância a ser adsorvida. Uma de suas características físicas mais significativas é a enorme área superficial interna.

A ativação do carvão pode ser química ou física. Para Hadiet *al.* (2015) a ativação física do carvão ocorre em dois passos: no primeiro acontece a pirólise em baixa temperatura na ausência de ar e, no segundo, o carvão é submetido a uma atmosfera oxidante para aumentar a área superficial. Mas é muito comum a adoção de um passo único que integra essas duas etapas, porém o produto terá uma baixa porosidade quando comparado ao processo em etapas. Na ativação química, a matéria-prima é inicialmente tratada com algum desidratante (hidróxido de potássio, por exemplo) seguindo para o tratamento térmico em alta temperatura em atmosfera inerte e uma posterior lavagem. A vantagem dessa em relação à ativação física está no fato de se ter um curto tratamento térmico e uma produção maior de carvão. No caso da ativação química, a escolha do agente de ativação é essencial na determinação dos grupos funcionais apropriados a cada situação na superfície do carvão.

Hoje, é comum o uso de rejeitos industriais ou de material de baixo custo e de fácil acessibilidade na produção do carvão. Então, uma grande variedade de matérias-primas segue em teste para criar um adsorvente eficaz e barato, pois a sua capacidade de adsorção é compatível a outros trocadores iônicos (GALIATSATOU; METAXAS; KASSELOURI-RIGOPOULOU, 2002). Este fato é de grande importância porque levará ao aproveitamento desses rejeitos, trazendo ganhos econômicos e redução dos rejeitos (WONG *et al.*, 2003b).

O carvão obtido, independente da origem, para lograr êxito em seu objetivo são necessárias a existência de grupos funcionais na sua superfície e elevada porosidade, fatores de grande relevância na remoção de metais. O tamanho dos grãos varia da forma de pó até o de pequenos *pellets* tendo, normalmente, baixas resistência e densidade. Após atingir a saturação devido ao uso, o carvão ativado pode ser regenerado pela dessorção dos metais pesados, sob condições apropriadas, e ser reciclado. Observadas todas as condições favoráveis, e apesar de sua eficiência comprovada e do uso muito disseminado, o carvão ativado pode necessitar de agentes complexantes para reforçar o tratamento de efluente (QI; ALDRICH, 2008).

2.1.4.2. Zeólitas

As zeólitas são compostos cristalinos com estrutura interna altamente ordenada caracterizada por conter cavidades abertas na forma de canais e estruturas tridimensionais infinitas de tetraedros de SiO_4 e de AlO_4 (ERDEM; KARAPINAR; DONAT, 2004), ligados entre si pelos quatro vértices de oxigênio, semelhantes a gaiolas com dimensões moleculares nos quais é possível acomodar íons ou moléculas. Estes canais têm dimensões suficientes para permitir o livre trânsito de certos elementos selecionados.

Zeólitas podem ser naturais tais como, o quartzo, feldspato, phillipsita, cabazita, mordenita, e a clinoptilolita, a qual provavelmente é a mais abundante dentre as demais. As zeólitas naturais são minerais de aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos, especialmente sódio, potássio, magnésio e cálcio (WANG; PENG, 2010), que apesar de sua dureza relativamente elevada são bastantes leves; enquanto as sintéticas, podem ser produzidas, por exemplo, a partir de cinzas de várias origens (HUI; CHAO; KOT, 2005). Apesar de as zeólitas naturais mostrarem características vantajosas ao seu uso *in natura*, é comum a aplicação de algum tratamento de modificação que lhe agregue ou reforcem suas propriedades, a fim de deixá-las mais eficientes.

As características físico-químicas das zeólitas, como a sua capacidade natural de troca iônica e a grande área superficial, também fazem delas uma opção na remoção de metais pesados de efluentes. Comparada a outros materiais usados com a mesma função, as zeólitas mostram-se vantajosas por ter menor custo financeiro e também por apresentar elevada seletividade (ÁLVAREZ-AYUSO; GARCÍA-SÁNCHEZ; QUEROL, 2003).

A presença de grupos funcionais aumenta a eficiência na remoção de espécies presentes numa corrente fluida. Além disso, sua estrutura porosa e seletiva permite seu uso como peneiras moleculares, catalisadores e purificadores de água.

2.1.4.3. Quitosana

A quitosana é um polímero de alto peso molecular, sendo uma poliamina na qual os grupos amino estão disponíveis para reações químicas. Esse biopolímero, tendo, portanto, origem natural é o produto da dasacetilação alcalina da quitina que está presente no exoesqueleto ou na carapaça de crustáceos, por exemplo (YAN *et al.*, 2012).

A obtenção da quitina abre uma ampla faixa de trabalho para o aproveitamento de rejeitos da indústrias alimentícias, tais como a de pescado que joga fora anualmente grande quantidade deste subproduto. Fato de grande relevância num país com um litoral tão vasto como o Brasil. Além disso, ações como essa garantem um ganho duplo, pois livraria a natureza de um resíduo com um lento processo de degradação natural e traria uma nova alternativa de material a ser usado em diversos ramos tais como farmacêutico, ambiental, tratamento de água, cosméticos etc., agregando-lhe considerável valor comercial (CRINI; BADOT, 2008).

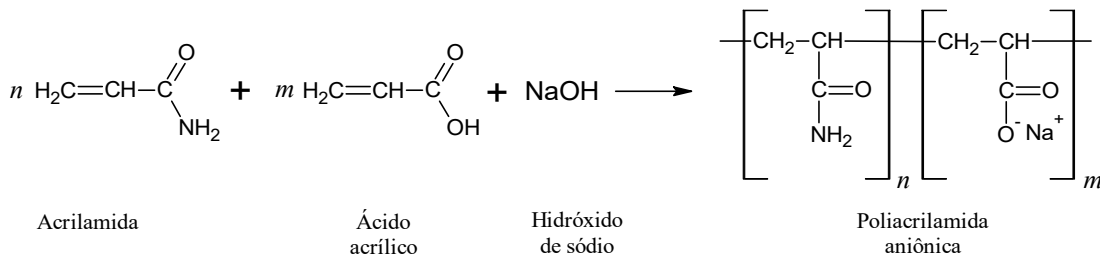
Seu uso na área ambiental mostra ser favorável pois, sendo um biopolímero, ela traz consigo vantagens como a não toxicidade, ser renovável, ser biodegradável etc. (SHEN *et al.*, 2013). Há também de se considerar que a versatilidade de suas propriedades permite, inclusive

modificações em sua estrutura de modo que se torna possível combinações com outros materiais, tornando-a mais eficaz no trabalho de tratamento de efluentes contaminados com inorgânicos ou orgânicos como corantes têxteis e óleos (CRINI, 2005).

2.2. A poliacrilamida

A reação química de polimerização que leva a obtenção da poliacrilamida está mostrada na Figura 2.5. O grande destaque fica para sua carga iônica, parâmetro muito importante na análise de sua ação em relação ao cátion metálico.

Figura 2.5 – Reação para a obtenção da poliacrilamida.



Fonte: o autor

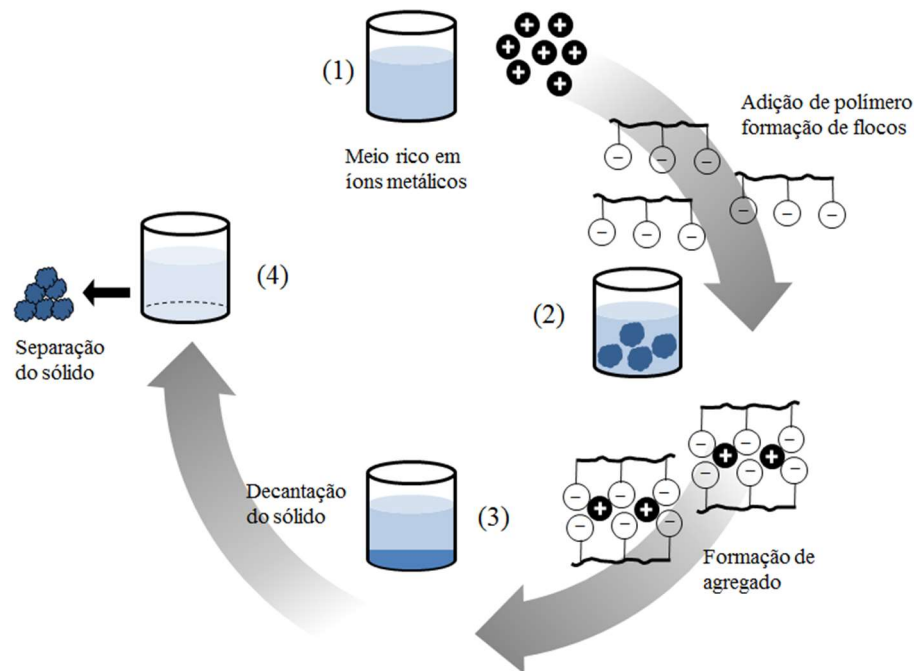
Os diferentes tipos de poliacrilamida são adquiridos comercialmente na forma de pequeníssimos flocos brancos, macios, semelhantes a plásticos. Possui boa solubilização podendo ser dissolvido, inclusive, em temperatura ambiente. Inicialmente, logo após o contato com a água, eles visivelmente aumentam seu volume e, sob agitação, vão se dissipando até tornarem o meio completamente translúcido, porém com considerável elevação de sua viscosidade.

Kasgoz; Ozgumus; Otbay(2003) usaram três tipos de poliacrilamidas, modificadas pela adição de grupos funcionais a sua estrutura, para remover os íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em que a maior fração removida foi de Cu^{2+} , cerca de 4,07 mmol/g para apenas um dos tipos. Diferente do material usado nesse caso, Manjuet *al.*(2002) usaram um tipo de poliacrilamida também modificada, porém diferente daquela usada por (KAŞGÖZ; ÖZGÜMÜŞ; ORBAY, 2003), na remoção de Pb^{2+} , Hg^{2+} e Cd^{2+} com diferentes valores de pH. Os melhores percentuais de remoção foram de 95,7% para o chumbo em pH 6, e 84,9% para o mercúrio e 81% para o cádmio, ambos em pH= 5,0.

2.3. O processo de floculação

A formação dos flocos é imediata e ocorre pelo simples contato entre o meio contendo os íons de carga opostas às da poliacrilamida, cujo mecanismo está mostrado na Figura 2.6.

Figura 2.6 – Mecanismo de formação de flocos a partir de cátions metálicos



Fonte: o autor

Inicialmente temos um meio rico em íons metálicos (1) ao qual é adicionada a solução de poliacrilamida. A interação eletrostática entre essas duas espécies é feita à medida que o meio com as duas soluções é homogeneizado, e as espécies (íon e polímero) se aproximam. Entretanto, a consequente formação dos flocos (2) depende, na maioria dos casos, da participação de um terceiro agente, como a elevação do pH, pois a entrada de mais espécies, com carga oposta à do cátion metálico ao formar os primeiros traços de hidróxido insolúvel, tende a desestabilizar o conjunto polímero-metal e provocar sua precipitação.

A floculação polimérica ocorre quando há a formação de agregados pela adição de um meio material de alto peso molecular, obtendo-se flocos grandes que se unem fortemente. Ao contrário, na coagulação a desestabilização é provocada pela neutralização das cargas nas partículas pelo contato com uma substância inorgânica. Nesse caso, os flocos são compactos, porém ligados fracamente (TRIPATHY; DE, 2006). Um conceito foi proposto por La Mer (1964) e sugere que “a desestabilização de partículas pela adsorção de um longo polímero

orgânico e a conseqüente formação de uma ponte partícula-polímero-partícula foi chamada floculação”. Devido à sua massa elevada os flocos precipitam (3) e podem ser separados (4).

Como visto, há uma variedade de técnicas que podem ser usadas na remoção de metais pesados. Assim, qualquer uma delas que venha a oferecer uma alternativa viável, confiável e, quando possível, célere, que empregue meios capazes de não despertarem preocupações futuras, certamente será muito bem-vinda.

O uso de polímeros com coagulantes ou floculantes também podem ser usados na remoção de metais. Eles podem ter origem orgânica como a quitosana ou a celulose, ou podem ainda ser sintetizados como as resinas usadas em trocadores iônicos. Os polímeros tornaram-se uma via de estudos interessante, pois eles reúnem uma série de propriedades muito atrativas como o baixo custo, o fácil acesso devido à sua disponibilidade no mercado, o seu uso não traz grande preocupação, quando comparados a outros agentes, além da eficiência já evidenciada em vários estudos.

Neste trabalho, o processo de remoção do metal em solução será pela sua dessolubilização, seguida pela imediata floculação dos íons metálicos, ou seja, essas espécies serão atraídas pelos sítios da estrutura polimérica aos quais ficarão aderidos podendo, assim, ser recolhidos por um processo posterior. Os polímeros também têm como particularidade uma cadeia apolar o que lhes confere certa hidrofobicidade, entretanto, aqueles a serem usados neste trabalho apresentam em sua estrutura sítios, chamados carga iônica, que auxiliaram grandemente em todo o processo. Todos eles são bastante solúveis e quando dissolvidos aumentam fortemente a viscosidade do meio de acordo com o tipo usado e proporcional a concentração.

Como se trata de vários tipos de polímeros, com desiguais graus de ionicidade, e de íons metálicos, torna-se importante selecionar os pares (polímero-metal) com melhor concordância entre si, sempre buscando a redução, máxima possível, da carga residual do contaminante.

O combate à contaminação ambiental por metais pesados requer uma atuação multidisciplinar, que envolva pesquisa num trabalho conjunto de profissionais de distintas áreas, como a biologia, ecologia, química e as diversas engenharias. Uma vez que o consumo de bens é algo tão marcante na sociedade contemporânea é preciso forçar os agentes de produção a terem mais respeito à região na qual eles estão inseridos e também a todos os cidadãos consumidores ou não de seus produtos.

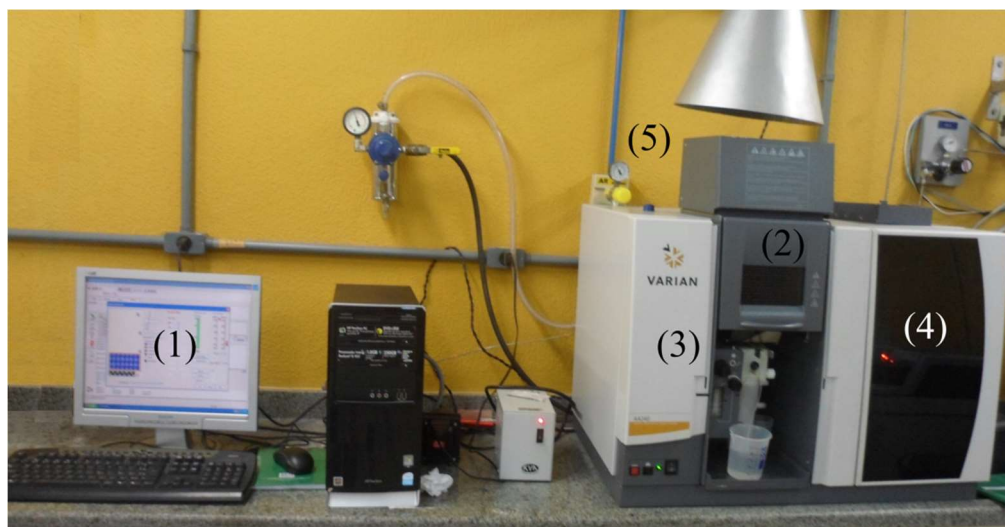
1.2. A espectrometria de absorção atômica na determinação de metais pesados em um efluente aquoso

A absorção atômica de chama é um método quantitativo cuja análise está baseada na absorção da radiação por um átomo ou íon, em estado gasoso, que remete elétrons para um nível energético mais elevado. Essa técnica é a mais usada para análise, principalmente de metais, no nível de mg/L.

Dentre os seus princípios básicos estão: gerar uma nuvem de átomos, incidir nessa nuvem a radiação com comprimento de onda adequado para o elemento a ser analisado cuja concentração será determinada por meio da medida de absorção de energia e saber diferenciar sinal de absorção atômica de sinal de absorção de fundo causando interferências estranhas ao padrão normal da análise.

O equipamento usado em todas as análises deste trabalho foi o da marca Varian modelo AA240, mostrado na Figura 2.7.

Figura 2.7 – Equipamento de absorção atômica



Fonte: o autor

Com poucas diferenças, equipamentos como esse é formado por alguns componentes fundamentais, o computador (1), o queimador (2), a câmara de nebulização (3), o carrossel de lâmpadas (4) e o exaustor (5).

O computador usa um *software* próprio do fabricante do equipamento. Nele é feita a programação da análise, quando são escolhido parâmetros importantes como o comprimento de onda e o intervalo de concentração convenientes.

O queimador utilizado é apropriado para análise, pois a temperatura pode superar os 1.000 °C ao ser usado o gás acetileno como combustível. Quando for exigido o óxido nítrico como oxidante, a temperatura supera os 2.000 °C. Na Figura 2.8 é possível observar uma chama azulada e límpida típica de uma combustão do par ar-acetileno.

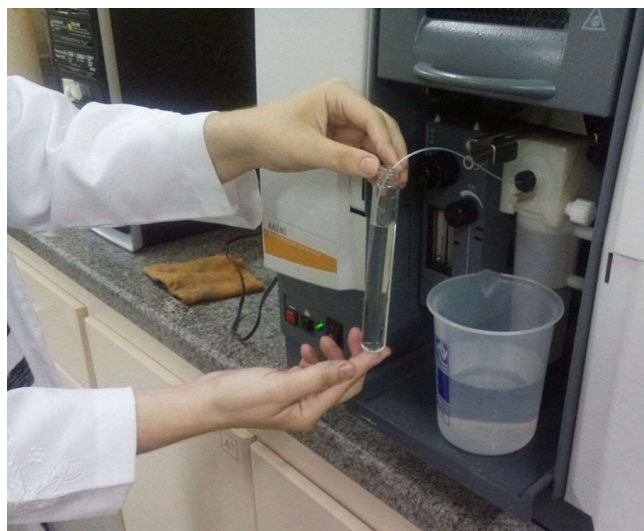
Figura 2.8 – Chama de gás acetileno gerada no queimado



Fonte: o autor

Na câmara de nebulização é feita a alimentação das amostras por meio de um capilar de plástico, como visto na Figura 2.9. Nela ocorre a formação de uma nuvem de aerossol líquido. De todo o volume sugado menos de 10% passa por essa transformação e é efetivamente utilizado, o restante é drenado (TAKASE *et al.*, 2002) e coletado em recipiente adequado. Por isso, cuidados devem ser tomados, tais como, ter amostras isentas de sólidos dispersos ou de elevada viscosidade. Amostra em cuja composição tenha ácido fluorídrico devem ser evitadas ou manuseadas com cuidado uma vez de esse ácido pode atacar as partes de vidros internas à câmara.

Figura 2.9 – Alimentação de amostras na câmara de nebulização



Fonte: o autor

O carrossel contém as lâmpadas de uso mais frequente (Figura 2.10(a)). Mesmo estando completamente carregado, apenas a lâmpada exigida para a análise permanece ligada, conforme Figura 2.10(b),

Figura 2.10 – Carrossel de lâmpadas de uso restrito no absorção atômica



(a)



(b)

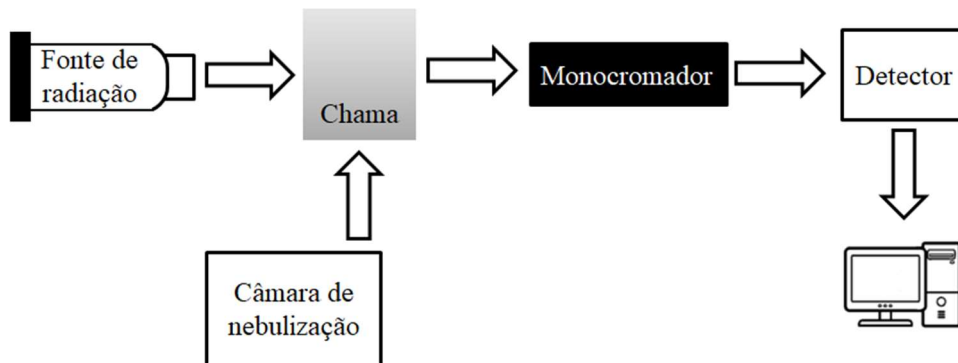
Fonte: o autor

A fonte de emissão da radiação é uma lâmpada (por exemplo a lâmpada de catodo oco) formada pelo mesmo elemento químico que está a ser analisado. Os átomos absorvem a luz e o

comprimento de onda no qual esse fenômeno ocorre é específico para cada elemento, a quantidade de radiação absorvida é proporcional à concentração de átomos absorvendo no caminho ótico. O exaustor, colocado logo acima da chaminé, é um equipamento de proteção coletiva, pois ele retira do ambiente os vapores de íons.

Um diagrama esquemático simplificado mostrando como é feita a experimentação com a utilização do absorção atômica de chama está apresentado na Figura 2.11.

Figura 2.11 – Esquema de análise no absorção atômica de chama



A análise feita por absorção atômica de chama é uma técnica muito comum dentre as analíticas, alguns motivos que consagraram o seu uso são a sua elevada sensibilidade, o poucovolume de analito requerido e por ser capaz de fazer a distinção de um elemento em particular mesmo que o mesmo esteja numa amostra complexa, a qual é formada por dois ou mais elementos (RIBEIRO; ARRUDA; CADORE, 2002).

2.4. Referências

ABNT. **NBR 10004/2004: Resíduos sólidos - classificação**. Rio de Janeiro.

ÁLVAREZ-AYUSO, E.; GARCÍA-SÁNCHEZ, A.; QUEROL, X. Purification of metal electroplating waste waters using zeolites. **Water Research**, v. 37, n. 20, p. 4855–4862, 2003.

ALVES, M. M., BECA, C. G., CARVALHO, R. G., CASTANHEIRA, J. M., PEREIRA, M. S., VASCONCELOS, L. A. T.. Chromium removal in tannery wastewaters “polishing” by *Pinus sylvestris* bark. **Water Research**, v. 27, n. 8, p. 1333–1338, 1993.

BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.

BINDLER, R. Contaminated lead environments of man: Reviewing the lead isotopic evidence in sediments, peat, and soils for the temporal and spatial patterns of atmospheric lead pollution in Sweden. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 33, n. 4, p. 311–329, 2011.

BOPARAI, H. K.; JOSEPH, M.; O’CARROLL, D. M. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 1, p. 458–465, 2011.

BRASIL. **Decreto nº 7.404, de 23 de dezembro de 2010**. Brasil, 2010a. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/decreto/d7404.htm>

BRASIL. **Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010**. Brasil, 2010b. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm>

BRATSKAYA, S. Y., PESTOV, A. V., YATLUK, Y. G., AVRAMENKO, V. A.. Heavy metals removal by flocculation/precipitation using N-(2-carboxyethyl)chitosans. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 339, n. 1–3, p. 140–144, 2009.

CHANG, Y.; LAI, J. Y.; LEE, D. J. Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewaters: Research updated. **Bioresource Technology**, v. 222, p. 513–516, 2016.

CHARERNTANYARAK, L. Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation. **Water Science and Technology**, v. 39, n. 10–11, p. 135–138, 1999.

CHEN, Q., LUO, Z., HILLS, C., XUE, G., TYRER, M.. Precipitation of heavy metals from wastewater using simulated flue gas: Sequent additions of fly ash, lime and carbon dioxide. **Water Research**, v. 43, n. 10, p. 2605–2614, 2009.

CHOI, S.; JEONG, Y. The Removal of Heavy Metals in Aqueous Solution by Hydroxyapatite / Cellulose Composite. **Fibers and Polymers**, v. 9, n. 3, p. 267–270, 2008.

CONAMA. **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**. Brasil, MMA, 2005.

CRINI, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. **Progress in Polymer Science**, v. 30, n. 1, p. 38–70, 2005.

CRINI, G.; BADOT, P.-M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science**, v. 33, n. 4, p. 399–447, 2008.

DĄBROWSKI, A., HUBICKI, Z., PODKOŚCIELNY, P., ROBENS, E.. Selective removal of

the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. **Chemosphere**, v. 56, n. 2, p. 91–106, 2004.

DABROWSKI, A. Adsorption - From theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, n. 1–3, p. 135–224, 2001.

DAUDT, R. H. S.; GRUSZYNSKI, C.; KÄMPF, A. N. Uso de resíduos de couro wet-blue como componente de substrato para plantas. **Ciência Rural**, v. 37, n. 1, p. 91–96, 2007.

DERMENTZIS, K.; CHRISTOFORIDIS, A.; VALSAMIDOU, E. Removal of nickel, copper, zinc and chromium from synthetic and industrial wastewater by electrocoagulation. v. 1, n. 5, p. 697–710, 2011.

DUFFUS, J. H. HEAVY METALS - A MEANINGLESS TERM? (IUPAC Technical Report). **Pure Appl. Chem.**, v. 74, n. 5, p. 793–807, 2002.

EOM, T. H., LEE, C. H., KIM, J. H., LEE, C. H.. Development of an ion exchange system for plating wastewater treatment. **Desalination**, v. 180, n. 1–3, p. 163–172, 2005.

EPA. National Primary Drinking Water Regulations. **Drinking Water Contaminants**, p. 141–142, 2013.

ERDEM, E.; KARAPINAR, N.; DONAT, R. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 280, n. 2, p. 309–314, 2004.

ERDEMIR, D.; LEE, A. Y.; MYERSON, A. S. Nucleation of Crystals from Solution : Classical and Two-Step Models. v. 42, n. 5, 2009.

FORTENBERRY, J. D. Gasoline sniffing. **The American Journal of Medicine**, v. 79, n. 6, p. 740–744, 1985.

FREITAS, T. C. M. DE; MELNIKOV, P. O uso e os impactos da reciclagem de cromo em indústrias de curtume em Mato Grosso do Sul, Brasil. **Eng. Sanit. Ambient**, v. 2, n. 4, p. 305–310, 2006.

FU, J., ZHOU, Q., LIU, J., LIU, W., WANG, T., ZHANG, Q., JIANG, G.. High levels of heavy metals in rice (*Oryza sativa* L.) from a typical E-waste recycling area in southeast China and its potential risk to human health. v. 71, p. 1269–1275, 2008.

GALIATSATOU, P.; METAXAS, M.; KASSELOURI-RIGOPOULOU, V. Adsorption of zinc by activated carbons prepared from solvent extracted olive pulp. **Journal of Hazardous Materials**, v. 91, n. 1–3, p. 187–203, 2002.

GODE, F.; PEHLIVAN, E. Removal of chromium(III) from aqueous solutions using Lewatit S 100: The effect of pH, time, metal concentration and temperature. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 2, p. 330–337, 2006.

GRANDJEAN, P., WHITE, R. F., NIELSEN, A., CLEARY, D., SANTOS, E. C.. Methylmercury neurotoxicity in Amazonian children downstream from gold mining. **Environmental Health Perspectives**, v. 107, n. 7, p. 587–591, 1999.

HADI, P., XU, M., NING, C., LIN, C. S. K., MCKAY, G.. A critical review on preparation, characterization and utilization of sludge-derived activated carbons for wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 895–906, 2015.

HUI, K. S.; CHAO, C. Y. H.; KOT, S. C. Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash. **Journal of Hazardous Materials**, v. 127, n. 1–3, p. 89–101, 2005.

IDRISB, A.; HISHAM, N.; HAMIDC, A. Total removal of heavy metal from mixed plating rinse wastewater. **Desalination**, v. 106, p. 7–10, 1996.

JAISHANKAR, M., TSETEN, T., ANBALAGAN, N., MATHEW, B. B., BEEREGOWDA, K. N.. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. **Interdisciplinary Toxicology**, v. 7, n. 2, p. 60–72, 2014.

JANG, Y. C.; TOWNSEND, T. G. Leaching of lead from computer printed wire boards and cathode ray tubes by municipal solid waste landfill leachates. **Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 20, p. 4778–4784, 2003.

JORDÃO, C. P.; PEREIRA, J. L.; JHAM, G. N. Chromium contamination in sediment, vegetation and fish caused by tanneries in the State of Minas Gerais, Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 207, n. 1, p. 1–11, 1997.

KARBASSI, A. R., NOURI, J., BIDHENDI, G. R. N., AYAZ, G. O.. Behavior of Cu, Zn, Pb, Ni and Mn during mixing of freshwater with the Caspian Sea water. **Desalination**, v. 229, n. 1–3, p. 118–124, 2008a.

KARBASSI, A. R., NOURI, J., MEHRDADI, N., AYAZ, G. O.. Flocculation of heavy metals during mixing of freshwater with Caspian Sea water. **Environmental Geology**, v. 53, n. 8, p. 1811–1816, 2008b.

KASGOZ, H.; OZGUMUS, S.; ORBAY, M. Modified polyacrylamide hydrogels and their application in removal of heavy metal ions. **Polymer**, v. 44, n. 6, p. 1785–1793, 2003.

KAZEMIPOUR, M., ANSARI, M., TAJROBEHKAR, S., MAJDZADEH, M., KERMANI, H. R.. Removal of lead, cadmium, zinc, and copper from industrial wastewater by carbon developed from walnut, hazelnut, almond, pistachio shell, and apricot stone. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 2, p. 322–327, 2008.

KURNIAWAN, T. A., CHAN, G. Y., LO, W. H., BABEL, S.. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. **Chemical Engineering Journal**, v. 118, n. 1–2, p. 83–98, 2006.

LA MER, V. K. Coagulation symposium: introduction. v. 91, p. 291–293, 1964.

LACERDA, L. D., PFEIFFER, W. C., MARINS, R. V., RODRIGUES, S., SOUZA, C. M. M., BASTOS, W. R.. Mercury dispersal in water, sediments and aquatic biota of a gold mining tailing deposit drainage in pocone, Brazil. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 55, n. 3–4, p. 283–294, 1991.

LACERDA, L. D. DE; SANTOS, A. F. DOS; MARINS, R. V. Emissão de mercúrio para a atmosfera pela queima de gás natural no Brasil. **Quimica Nova**, v. 30, n. 2, p. 366–369, 2007.

LI, Y., ZENG, X., LIU, Y., YAN, S., HU, Z., NI, Y.. Study on the treatment of copper-electroplating wastewater by chemical trapping and flocculation. **Separation and Purification Technology**, v. 31, n. 1, p. 91–95, 2003.

LI, Y., RICHARDSON, J. B., WALKER, A. K., YUAN, P. C.. TCLP Heavy Metal Leaching of Personal Computer Components. **Journal of Environmental Engineering**, v. 132, n. 4, p. 497–504, 2006.

MANJU, G.N.; KRISHNAN, K. Anoop; VINOD; V.P.; ANIRUDHAN, T.S.. An investigation into the sorption of heavy metals from wastewaters by polyacrylamide-grafted iron (III) oxide. **Journal of Hazardous Materials**, v. B91, p. 221–238, 2002.

MATLOCK, M. M.; HOWERTON, B. S.; ATWOOD, D. A. Chemical precipitation of heavy metals from acid mine drainage. **Water Research**, v. 36, p. 4757–4764, 2002.

McCULLAGH, C., ROBERTSON, J. M., BAHNEMANN, D. W., ROBERTSON, P. K.. The application of TiO₂ photocatalysis for disinfection of water contaminated with pathogenic micro-organisms: a review. **Research on Chemical Intermediates**, v. 33, n. 3, p. 359–375, 2007.

MEENA, A. K., MISHRA, G. K., RAI, P. K., RAJAGOPAL, C., NAGAR, P. N.. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 122, n. 1–2, p. 161–170, 2005.

MEUNIER, N., DROGUI, P., MONTANÉ, C., HAUSLER, R., MERCIER, G., BLAIS, J. F.. Comparison between electrocoagulation and chemical precipitation for metals removal from acidic soil leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 1, p. 581–590, 2006.

MUDGAL, V., MADAAN, N., MUDGAL, A., SINGH, R., MISHRA, S.. Effect of Toxic Metals on Human Health. **The Open Nutraceuticals Journal**, v. 3, n. 1, p. 94–99, 2010.

NEEDLEMAN, H. Clamped in a Straitjacket: the Insertion of Lead into Gasoline. **Environmental research**, v. 74, n. 2, p. 95–103, 1997.

NRIAGU, J. O. The rise and fall of leaded gasoline. **Science of the Total Environment**, The, v. 92, n. C, p. 13–28, 1990.

OLUBANJO, K.; OSIBANJO, O.; NNOROM INNOCENT, C. Evaluation of Pb and Cu contents of selected component parts of waste personal computers. **J. Appl. Sci. Environ. Manage**, v. 19, n. 3, p. 470–477, 2015.

ONU. **Desastre de Mariana (MG): “Medidas do governo, Vale e BHP Billiton foram claramente insuficientes”**. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/desastre-de-mariana-mg-medidas-do-governo-vale-e-bhp-billiton-foram-claramente-insuficientes/>>. Acesso em: 3 jul. 2016.

PATTERSON, C. C. Contaminated and Natural Lead Environments of Man. **Archives of Environmental Health: An International Journal**, v. 11, n. 3, p. 344–360, 1965.

QI, B. C.; ALDRICH, C. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions with tobacco dust. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 13, p. 5595–5601, 2008.

RENGARAJ, S.; YEON, K.-H.; MOON, S.-H. Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins. **Journal of Hazardous Materials**, v. 87, n. 1–3, p. 273–287, 2001.

RIBEIRO, A. S.; ARRUDA, M. A. Z.; CADORE, S. Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio: uma re-visão crítica. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 396–405, 2002.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. Toronto: John Wiley & Sons, 1984.

SANTOS, Angela Maria Medeiros M.; CORREA, Adidack R.; ALEXIM, Flavia Menna B.; PEIXOTO, Gabriel B. Tavares. **Panorama do setor de couro no Brasil**. Rio de Janeiro. Disponível em: <<https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/2743>>.

SCHUHMACHER, M., BELLES, M., RICO, A., DOMINGO, J. L., CORBELLA, J.. Impact of reduction of lead in gasoline on the blood and hair lead levels in the population of Tarragona Province, Spain, 1990-1995. **Science of the Total Environment**, v. 184, n. 3, p. 203–209, 1996.

SHEN, C., WANG, Y., XU, J., LUO, G.. Chitosan supported on porous glass beads as a new green adsorbent for heavy metal recovery. **Chemical Engineering Journal**, v. 229, p. 217–224, 2013.

TAKASE, Iracema; PEREIRA, Hugo Borges; LUNA, Aderval S.; GRINBERG, Patrícia; CAMPOS, Reinaldo Calixto. A geração química de vapor em espectrometria atômica. **Quimica Nova**, v. 25, n. 6B, p. 1132–1144, 2002.

TANINAKA, Thaís; BERNARDINO, Thiago; MENEGHINI, Rafael; SANTOS, Glauber dos. Análise da viabilidade econômica de um rebanho de gado de corte da raça Wagyu em ciclo completo. **iPacege**, v. 1, n. 2, p. 44–58, 2015.

TCHOUNWOU, P. B., YEDJOU, C. G., PATLOLLA, A. K., SUTTON, D. J.. Heavy Metals Toxicity and the Environment. **EXS**, v. 101, p. 133–164, 2012.

THOMAS, V. M. The Elimination Of Lead In Gasoline. **Annual Review Of Energy And The Environment**, v. 20, p. 301–324, 1995.

TRIPATHY, T.; DE, B. R. Flocculation : A New Way to Treat the Waste Water. v. 10, p. 93–127, 2006.

WANG, S.; PENG, Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 11–24, 2010.

WASSERMAN, J.; HACON, S. O Ciclo do Mercúrio no Ambiente Amazônico. **Mundo e Vida**, v. 2, p. 46–53, 2001.

WONG, C. S. C., LI, X. D., ZHANG, G., QI, S. H., PENG, X. Z.. Atmospheric deposition of heavy metals in the Pearl River Delta, China. **Atmospheric Environment**, v. 37, n. 6, p. 767–776, 2003a.

WONG, K. K., LEE, C. K., LOW, K. S., HARON, M. J.. Removal of Cu and Pb from electroplating wastewater using tartaric acid modified rice husk. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 4, p. 437–445, 2003b.

YADAV, S. K. Heavy metals toxicity in plants: An overview on the role of glutathione and phytochelatins in heavy metal stress tolerance of plants. **South African Journal of Botany**, v. 76, n. 2, p. 167–179, 2010.

YAN, H., YANG, L., YANG, Z., YANG, H., Li, A., CHENG, R. Preparation of chitosan/poly(acrylic acid) magnetic composite microspheres and applications in the removal of copper(II) ions from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 229–230, p. 371–380, 2012.

ZHENG, N., WANG, Q., ZHANG, X., ZHENG, D., ZHANG, Z., ZHANG, S.. Population health risk due to dietary intake of heavy metals in the industrial area of Huludao city, China. **Science of the Total Environment**, v. 387, n. 1–3, p. 96–104, 2007.

CAPÍTULO 3

**Remoção de Cu^{2+} e Zn^{2+} de um meio aquoso
usando poliacrilamida iônica**

3. Remoção de Cu^{2+} e Zn^{2+} de um meio aquoso usando poliacrilamida iônica

3.1. Introdução

A remoção de íons metálicos de algum efluente requer o controle de diferentes parâmetros como o pH e a temperatura, sendo o principal problema a sua alta solubilidade na água (KURNIAWAN *et al.*, 2006). Os íons metálicos em solução são partículas inorgânicas livres, como uma de suas principais características não serem susceptíveis à degradação, como acontece com substâncias orgânicas (CHIRON; GUILLET; DEYDIER, 2003), e são, portanto, potencialmente perigosos. Por conseguinte, a presença de metais pesados no ambiente (ARORA *et al.*, 2008; YONG-MEI; MAN; ZHONG-BO, 2010), quer em animais (WANG *et al.*, 2005) ou plantas (ZHUANG *et al.*, 2009) utilizados como alimento, em concentrações acima do valor estipulado por lei, pode desencadear sérios problemas de saúde para os seres humanos.

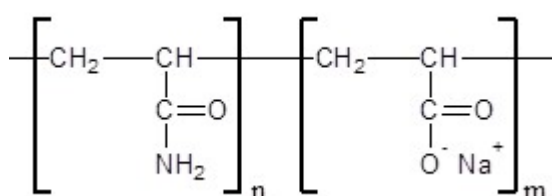
O lançamento de efluentes industriais não tratados nos corpos d'água ou no solo constitui uma ameaça significativa para o equilíbrio ambiental saudável (SHEMASHADI *et al.*, 2012). A variedade e a alta concentração de metais são características de indústrias que trabalham com a galvanização, sendo uma de suas aplicações a eletrodeposição de metal para proteger superfícies. Este tipo de indústria utiliza tanques contendo soluções de metais em altas concentrações que podem gerar efluentes perigosos ao meio ambiente se não tratadas.

Assim, um tratamento eficiente de todas essas águas residuais é importante para reduzir a concentração de agentes perigosos o máximo possível antes da sua eliminação final. Adsorção é uma técnica altamente recomendada para o tratamento adequado de efluentes, quando há íons em solução. Materiais usados tradicionalmente, como a quitosana (BRATSKAYA *et al.*, 2009; SHEN *et al.*, 2013), o carvão ativado (ALI; NAUSHAD, 2012; GALIATSATOU; METAXAS; KASSELOURI-RIGOPOULOU, 2002), as resinas inorgânicas de troca iônica (GUPTA; SINGH; RAHMAN, 2004; JHA *et al.*, 2009), as zeólitas (ERDEM; KARAPINAR; DONAT, 2004; WANG; PENG, 2010), ou alguma combinação destes (WAN NGAH *et al.*, 2012; YUAN; LIU, 2013), podem ser utilizados para remover íons metálicos, tais como Ag^+ , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{6+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} a partir de um meio aquoso.

A extração líquido-líquido também é utilizada e altamente eficiente. A separação, obtida por seleção do solvente adequado para uma determinada espécie, é utilizada para remover íons tais como Ag^+ , As^{5+} , Cd^{2+} , Cr^{6+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Pt^{2+} , Sn^{2+} e Zn^{2+} . Uma desvantagem é o uso de um solvente orgânico que seja prejudicial para a saúde humana e ao meio ambiente (LERTLAPWASIN *et al.*, 2010; MELLAH; BENACHOUR, 2006; WEI; YANG; CHEN, 2003). Outra alternativa é também a precipitação química, pela qual se obtém um sólido insolúvel a partir de espécies inicialmente dissolvidas alterando o seu equilíbrio de solubilidade, impedindo assim a sua permanência em solução. São possíveis várias aplicações desta técnica, uma vez que se baseiam na formação de flocos ricos em metal dissolvido. Durante esse processo, pequenas partículas dispersas são inicialmente observadas, mas elas logo se agregam, formando flocos que aumentam em volume e depois decantam, facilitando sua remoção. Assim, essa técnica é importante na remoção de íons metálicos e pode ser usada para remover Cu^{2+} , Cr^{6+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} (AJMAL *et al.*, 2001; AKBAL; CAMCIDOTLESS, 2011; PANG *et al.*, 2011).

O presente estudo teve por objetivo o uso de um agente que permitisse, simultaneamente, a interação iônica com o íon metálico, por meio de sua estrutura química, e a separação de fases obtida por floculação iônica. Para esse fim, a poliácridamida iônica (PAA⁻) é uma alternativa para este processo. Este polímero é solúvel em água, mesmo em condições ambientais, o que permite boa interação com os efluentes. A Figura 3.1 mostra que o monômero de poliácridamida tem uma estrutura formada por uma cadeia carbônica contendo um grupo amina, sem carga, e um grupo carboxila, com uma carga negativa que permite a interação com o cátion metálico.

Figura 3.1 – Monômero da poliácridamida.



Fonte: o autor

A proporção entre “n” e “m” define a ionicidade da poliácridamida de tal forma que quanto maior a percentagem de “m”, maior a ocorrência de sítios ativos nos quais a interação ocorre entre cargas opostas.

Os metais utilizados neste estudo foram o zinco, uma vez que resiste à formação de flocos, tornando-o difícil de remover das águas residuais, e o cobre, ambos na forma de seus respectivos sais.

3.2. Materiais e métodos

3.2.1. Materiais

Na experiência foram utilizados quatro tipos de poliacrilamida, fabricadas pela empresa SNF Floerger, com carga iônica variando de 30 a 70%, como mostrado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – As poliacrilamidas utilizadas e suas respectivas cargas iônicas

Tipo de polímero	Carga iônica (% molar)	CAS
PAAd77	70	9003-05-8
PAAd56	50	
PAAd45	40	
PAAd34	30	

Fonte: o autor.

Os efluentes sintéticos foram preparados a partir de uma solução-estoque com concentrações iniciais de 20 mg/L de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (CAS 7446-20-0) e 200 mg/L de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (CAS 7758-99-8). Ambas as soluções têm um pH de cerca de 4,5. Soluções de poliacrilamida, e não a forma sólida, foram utilizadas porque propicia uma melhor miscibilidade com a água. No caso de ensaios com zinco, a concentração inicial da solução-estoque de polímeros foi de 200 mg/L enquanto para o cobre foi de 2.000 mg/L.

O CAS é um número de registro no *Chemical Abstracts Service* que é o mais vasto banco de dados na área de química. Cada número matriculado nesse catálogo pode conter nove números separados por hífens e refere-se apenas a uma substância, a intenção é uniformizar e impedir que uma mesma substância seja identificada com nomes diferentes.

3.2.2. Metodologia

3.2.2.1. Avaliação da concentração de polímero

Todo o processo de remoção foi realizado a uma temperatura de 25 °C, independentemente do tipo de polímero utilizado. Para remover íons da solução aquosa, volumes iguais de cada uma das soluções de poliacrilamida foram misturados em diferentes volumes da solução de efluente durante um tempo de contato de 5 minutos sob constante agitação. Essa mistura foi então separada por filtração e o filtrado foi analisado num espectrômetro de absorção atômica de chama, da marca Variane modelo AA240 para determinar a concentração residual de metal. O procedimento foi feito em duplicata e, quando necessário, em triplicata.

Para análise espectrométrica, cada metal foi avaliado separadamente. Neste caso, o equipamento utiliza uma lâmpada adequada para cada metal e faixa de trabalho de acordo com a metodologia indicada no manual do equipamento.

3.2.2.2. Tempo de operação e estudo cinético

A formação de flocos ocorre imediatamente após o contato entre as duas soluções. Cinco minutos é um tempo suficiente para a completa homogeneização das soluções e para proporcionar a remoção máxima do metal. Portanto, como esse sistema atinge rapidamente o equilíbrio, o estudo cinético foi dispensado.

3.2.2.3. Análise da variação do pH

A influência do pH na remoção de metais dissolvidos é bem conhecida (GODE; PEHLIVAN, 2006). Por conseguinte, foram realizados ensaios com pH neutro (pH=7,0) e em meio ácido (pH= 3,0) para melhorar o processo de remoção de íons de zinco. A fase de ajustamento do pH foi realizada utilizando soluções de ácido clorídrico (1,0 M) (CAS 7647-01-0) ou hidróxido de sódio (1,0 M) (CAS 1310-73-2) diretamente na solução de zinco, seguindo-se a adição de um dos polímeros, evitando assim a formação de precipitado antes de ajustar o pH.

3.2.2.4. Avaliação da seletividade de $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$

No caso da indústria de galvanoplastia, seus efluentes normalmente contêm uma diversidade de metais. Assim, foram realizados experimentos para analisar a seletividade da poliacrilamida aniônica relativa aos dois metais (zinco e cobre).

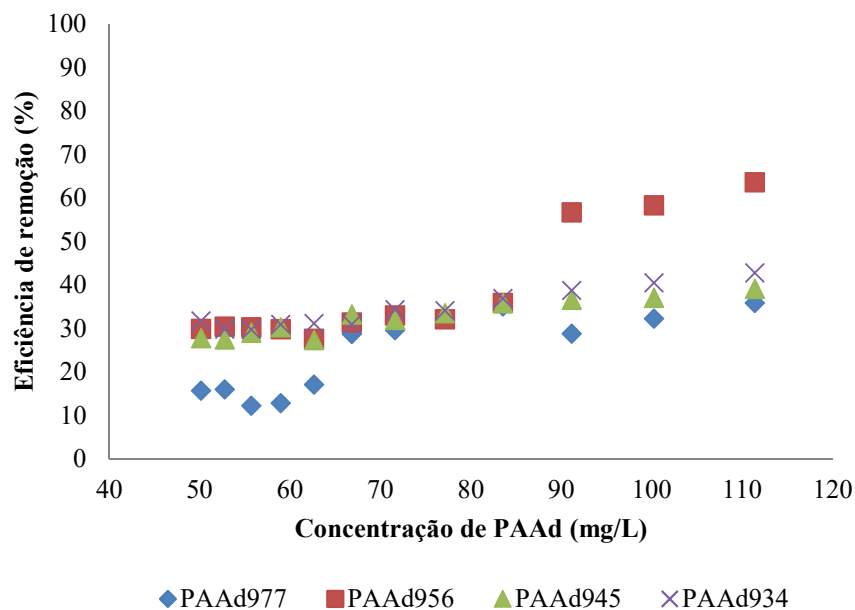
As experiências foram conduzidas variando as concentrações iniciais de Zn^{2+} e Cu^{2+} entre 40 e 330 mg/L, e as de polímero entre 40 e 460 mg/L. As duas soluções de metais foram preparadas por diluição a partir de uma solução estoque, e depois uma solução de polímero foi adicionada à concentração desejada.

3.3. Resultados e discussões

3.3.1. Eficiência de remoção

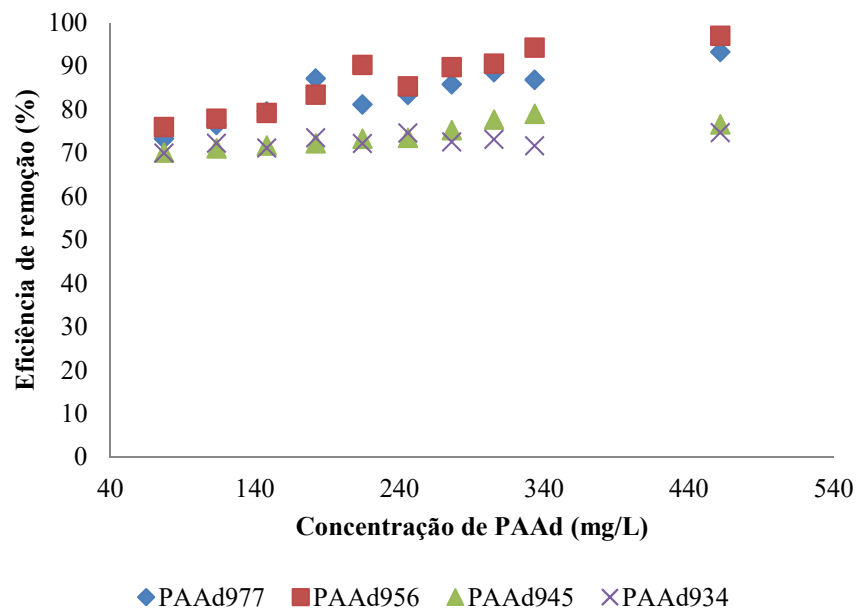
Para avaliar o efeito da poliacrilamida na remoção de zinco e cobre, realizaram-se experimentos variando a concentração de 25 a 110 mg/L para o zinco e 40 a 460 mg/L para o cobre. Nos casos de concentrações abaixo deste intervalo estabelecido, não foi obtida remoção significativa e, portanto, não foram estudados. Por outro lado, em concentrações acima deste intervalo, não se conseguiu nenhum aumento expressivo na remoção, permanecendo praticamente constante. As Figuras 3.2 e 3.3 mostram a eficiência de remoção como uma função da variação na concentração de polímero, em pH= 4,5, a uma temperatura de 25 °C.

Figura 3.2 – Eficiência de remoção de Zn^{2+} em função da concentração inicial de poliacrilamida, a pH= 4,5 e temperatura de 25 °C.



Fonte: o autor.

Figura 3.3 – Eficiência de remoção de Cu^{2+} em função da concentração inicial de poliacrilamida, a $\text{pH}=4,5$ e temperatura de $25\text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: o autor.

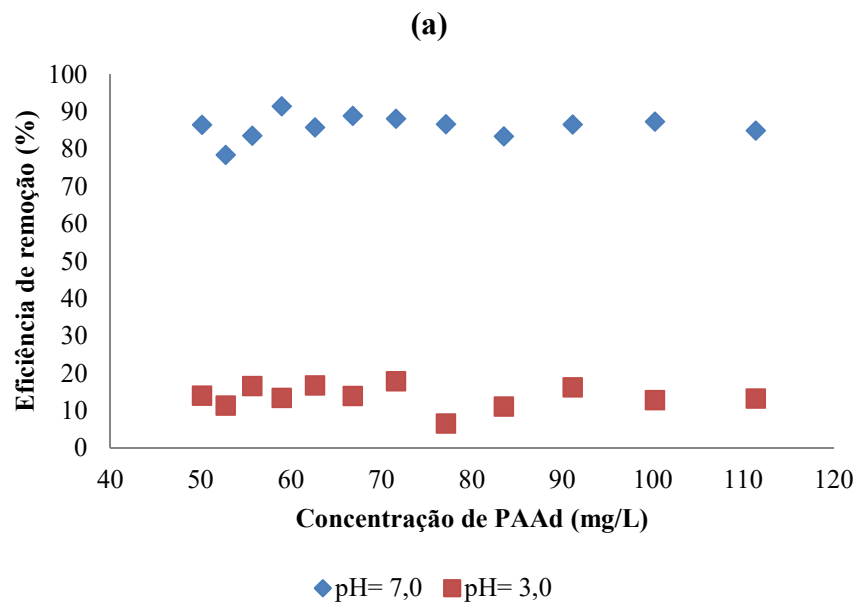
As Figuras 3.2 e 3.3 demonstram que a remoção dos íons Zn^{2+} e Cu^{2+} de um meio aquoso é inteiramente possível com o uso de poliacrilamida aniônica. Todos os polímeros são capazes de reduzir a concentração de íons numa solução. A presença de carga aniônica na cadeia carbônica do polímero atrai íons metálicos dissolvidos, promovendo a remoção com êxito. Mesmo sem alterar o pH , a eficiência média de remoção ficou entre 15 e 60% para Zn^{2+} e entre 70 e 95% para Cu^{2+} . Ainda em relação à Figura 3.2 é possível ver um ligeiro aumento na capacidade de remoção do PAAAd56 na região de maior concentração (acima de 90 mg/L), muito provavelmente por ser uma região em que sítios estavam mais disponíveis. É importante salientar que, em todos os casos, a capacidade de remoção depende da afinidade entre a poliacrilamida e os íons e não somente da ionicidade da cadeia.

Num meio com uma elevada concentração de metais pesados, a interação entre íons metálicos e o polímero é evidenciada pela formação imediata de flocos que tendem a ser depositados no fundo do recipiente. No entanto, essa fase pode ser ligeiramente comprometida quando o sistema está em regiões com uma elevada concentração de poliacrilamida, pois esse polímero aumenta a viscosidade do meio, o que pode impedir a sua passagem através de uma membrana filtrante.

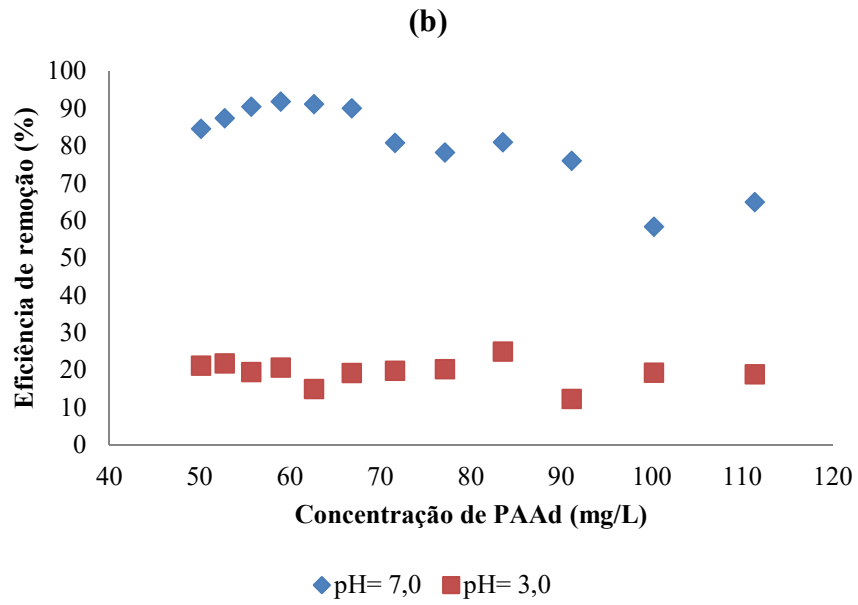
3.3.2. Efeito do pH

O efeito do pH sobre a floculação de íons metálicos foi estudado para o zinco, a fim de obter a melhor eficiência de remoção. Os valores de pH avaliados foram de 3,0 e 7,0 nas mesmas condições. O estudo do processo em meio básico não foi conduzido, uma vez que antes da adição do polímero já se observa a floculação do metal. As amostras dos efluentes sintéticos, nas concentrações aqui estudadas, apresentaram pH natural de 4,5. A Figura 3.4 mostra a remoção de zinco para os diferentes polímeros e pH.

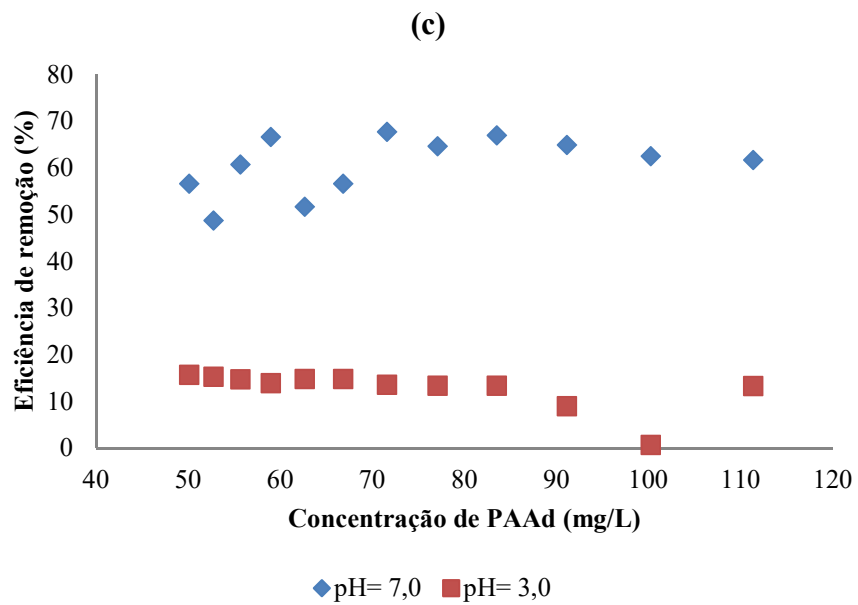
Figura 3.4 – Eficiência de remoção de Zn^{2+} em função da concentração inicial de poliacrilamida, a pH = 3,0 e pH = 7,0 para os polímeros PAA34 (a), PAA45 (b), PAA56 (c) e PAA77 (d) e temperatura de 25 °C.



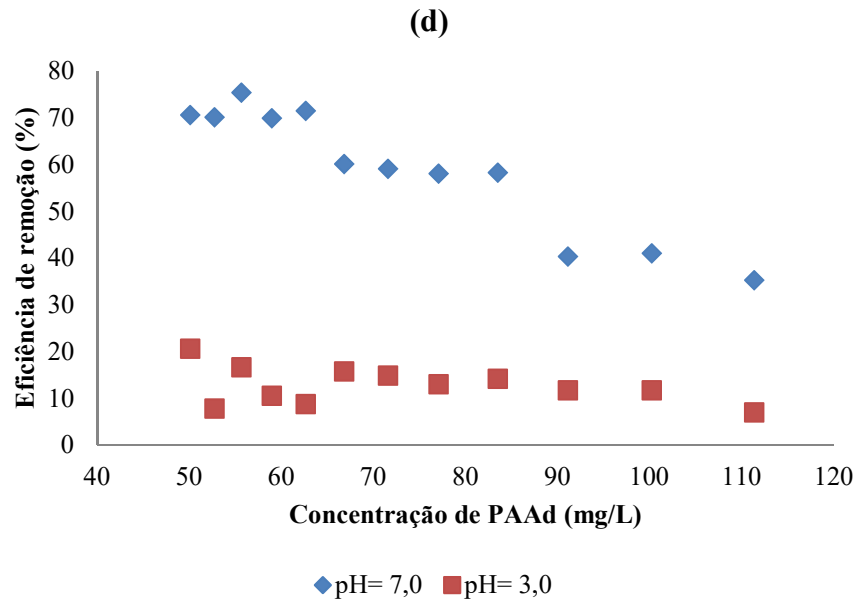
Fonte: o autor.



Fonte: o autor.



Fonte: o autor.



Fonte: o autor.

Os resultados apresentados na Figura 3.4 demonstram que a remoção de zinco aumenta consideravelmente em pH 7,0. No caso do polímero PAAAd45, essa alteração provocou a remoção de até 90% do zinco. Esta elevada eficiência de remoção é atribuída a uma maior interação entre o polímero e o metal devido ao aumento do pH, uma vez que uma maior percentagem de remoção é encontrada em íons metálicos bivalentes e trivalentes em pH acima de 3 (RIVAS *et al.*, 2011), como observado nas Figuras 3.4(a,b,c,d). Nos polímeros PAAAd34 e PAAAd45, aqueles com menor carga iônica, o aumento do pH levou a um aumento considerável na eficiência de remoção (média de 50% e 80% para PAAAd34 e PAAAd45, respectivamente).

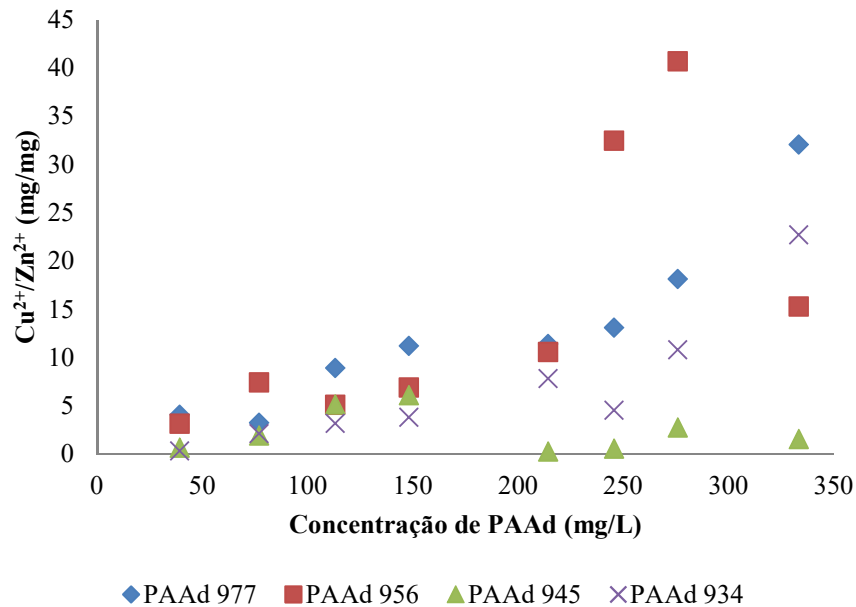
Os resultados obtidos em pH 3,0 mostraram uma eficiência média de remoção abaixo de 10%. Isto é devido à competição entre os prótons ácidos e o íon metálico, que anula a carga negativa do polímero antes que ele interaja com o metal, diminuindo sua capacidade de atrair íons dissolvidos. Isto também pode explicar o fato de a remoção ser aumentada a pH neutro, uma vez que a solução original do metal exibe originalmente um pH ácido.

3.4. Seletividade

Diante de um efluente composto, materiais usados na redução da concentração de contaminantes podem apresentar uma tendência de afinidade por uma das espécies em detrimento de outra(s). Por isso, cada um dos polímeros foi testado frente a um efluente contendo Cu^{2+} e Zn^{2+} nas mesmas condições de operação.

Os dados experimentais de seletividade estão ilustrados na Figura 3.5 e foram obtidos a uma temperatura de 25 °C e pH 4,5.

Figura 3.5 – Seletividade de $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ da poliacrilamida com diferentes graus de ionicidade a partir de um meio aquoso.



Fonte: o autor

A Figura 3.5 mostra que a seletividade $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ exibe valores superiores a 1, indicando que o cobre tem maior afinidade com os polímeros do que o zinco. Na região em que a concentração de polímero está na faixa entre 250 e 330 mg/L, a seletividade obtém melhores resultados, atingindo um máximo de cerca de 40 $\text{mgCu}^{2+}/\text{mgZn}^{2+}$ para o polímero PAAAd56 a uma concentração de 275 mg/L. Além disso, o PAAAd77 e o PAAAd56, com as maiores cargas iônicas, mostram maior seletividade quando comparados com o PAAAd45 e o de PAAAd34. O aumento na seletividade à medida que a concentração de polímeros aumenta, está relacionado a maior remoção de cobre nessas condições, possivelmente resultado das características dos elétrons d no cobre, que são mais firmemente mantidas, menos disponíveis para ligações π e requerem excesso de polímero (ENNIGROU; BEN SIK ALI; DHAHBI, 2014).

As estritas leis ambientais têm estimulado a pesquisa no desenvolvimento de novos materiais e na melhoria daqueles já utilizados. Na pesquisa de novos materiais, os que combinam baixo custo e alta eficiência de remoção vêm ganhando força, com foco em materiais regionais. Entre os novos adsorventes podem ser destacados a esporopolenina, um biopolímero

de origem vegetal, usado na remoção de Cu^{2+} ($0,0195 \text{ mmol.g}^{-1}$)*, Pb^{2+} ($0,0411 \text{ mmol.g}^{-1}$)* e Cd^{2+} ($0,0146 \text{ mmol.g}^{-1}$)* (ÜNLÜ; ERSOZ, 2006); casca de arroz para a remoção de Cd^{2+} , em que a eficiência de remoção variou de 18 a 99% quando a quantidade de adsorvente aumentou de 0,5 a 30 g (RIVAS *et al.*, 2011 e AJMAL *et al.*, 2003); bentonita, um mineral com propriedades físico-químicas interessantes, como alta área específica, excelente capacidade de troca catiônica e afinidade por compostos orgânicos e inorgânicos, na remoção de Pb^{2+} ($0,07 \text{ mmol.g}^{-1}$)* e Ni^{2+} ($0,0736 \text{ mmol.g}^{-1}$)* (ENNIGROU; BEN SIK ALI; DHAHBI, 2014; DONAT *et al.*, 2005); uma combinação de zeólita e nanofibras para remover Ni^{2+} ($342,8 \text{ mg.g}^{-1}$)* e Cd^{2+} ($838,7 \text{ mg.g}^{-1}$)* (RAD *et al.*, 2014); nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 impregnadas com 1,6-hexadiazina na remoção de Cu^{2+} ($25,77 \text{ mg.g}^{-1}$)* (AJMAL *et al.*, 2003; YONG-MEI; MAN; ZHONG-BO, 2010); Nanotubos de carbono revestidos com óxido de magnésio na remoção de Pb^{2+} ($78,74 \text{ mg.g}^{-1}$)* (DONAT *et al.*, 2005) (WANG *et al.*, 2007). Em todos os estudos, as análises de pH e temperatura foram fundamentais para que se obtivesse a melhor remoção dos íons metálicos.

3.5. Conclusão

Neste estudo foram utilizados 4 tipos diferentes de poliacrilamida para remover íons de cobre e de zinco a partir de um efluente sintético. Todos foram eficientes neste processo. As principais conclusões obtidas neste estudo foram:

- A remoção de cobre e zinco depende da concentração e carga iônica do polímero;
- Um aumento no pH favorece uma maior eficiência de remoção, principalmente para o zinco. No sentido contrário, a diminuição do pH para um valor inferior ao medido na solução original do efluente dificulta consideravelmente o processo de remoção;
- No caso de efluentes que contêm os dois metais, a seletividade do polímero é preferencialmente para o cobre;
- A aplicação do polímero aos efluentes sintéticos individuais de cobre e zinco mostra maior afinidade do polímero pelo cobre em detrimento do zinco.

A poliacrilamida aniônica apresentada neste trabalho mostra ser uma alternativa para a remoção de íons em solução, pois é um polímero comercial de fácil acesso e eficiência considerável na remoção de íons de Cu^{2+} e Zn^{2+} em solução aquosa.

* Máxima capacidade de adsorção

Os flocos produzidos não podem ser eliminados num local impróprio. Este resíduo sólido, obtido no final do processo de remoção, contém uma elevada concentração do poluente de modo que não pode ser depositado diretamente no ambiente, pois, o impacto causado pode ser ainda maior do que a sua presença no efluente não tratado. Assim, é necessário procurar uma alternativa para o descarte deste resíduo. Uma maneira de fazer isso é estabilizar este material, adicionando-o ao concreto usado na construção. Após o período de cura, o concreto torna o íon metálico estável, impedindo sua migração para fora da matriz (MALVIYA; CHAUDHARY, 2006; MINOCHA; JAIN; VERMA, 2003; MOLLAH *et al.*, 1992).

3.6. Referências

- AJMAL, M., RAO, R. A., AHMAD, R., AHMAD, J., RAO, L. A.. Removal and recovery of heavy metals from electroplating wastewater by using Kyanite as an adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 87, n. 1–3, p. 127–137, 2001.
- AJMAL, M., RAO, R. A. K., ANWAR, S., AHMAD, J., AHMAD, R.. Adsorption studies on rice husk: Removal and recovery of Cd(II) from wastewater. **Bioresource Technology**, v. 86, n. 2, p. 147–149, 2003.
- AKBAL, F.; CAMCIDOTLESS, S. Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation. **Desalination**, v. 269, n. 1–3, p. 214–222, 2011.
- ALI, R.; NAUSHAD, M. Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 184, p. 238–247, 2012.
- ARORA, M., KIRAN, B., RANI, S., RANI, A., KAUR, B., MITTAL, N.. Heavy metal accumulation in vegetables irrigated with water from different sources. **Food Chemistry**, v. 111, n. 4, p. 811–815, 2008.
- BRATSKAYA, S. Y., PESTOV, A. V., YATLUK, Y. G., AVRAMENKO, V. A.. Heavy metals removal by flocculation/precipitation using N-(2-carboxyethyl)chitosans. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 339, n. 1–3, p. 140–144, 2009.
- CHIRON, N.; GUILLET, R.; DEYDIER, E. Adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto a grafted silica: Isotherms and kinetic models. **Water Research**, v. 37, n. 13, p. 3079–3086, 2003.
- DONAT, R., AKDOGAN, A., ERDEM, E., CETISLI, H.. Thermodynamics of Pb²⁺ and Ni²⁺ adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 286, n. 1, p. 43–52, 2005.
- ENNIGROU, D. J.; BEN SIK ALI, M.; DHAHBI, M. Copper and Zinc removal from aqueous solutions by polyacrylic acid assisted-ultrafiltration. **Desalination**, v. 343, p. 82–87, 2014.
- ERDEM, E.; KARAPINAR, N.; DONAT, R. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 280, n. 2, p. 309–314, 2004.
- GALIATSATOU, P.; METAXAS, M.; KASSELOURI-RIGOPOULOU, V. Adsorption of zinc by activated carbons prepared from solvent extracted olive pulp. **Journal of Hazardous Materials**, v. 91, n. 1–3, p. 187–203, 2002.
- GODE, F.; PEHLIVAN, E. Removal of chromium(III) from aqueous solutions using Lewatit S 100: The effect of pH, time, metal concentration and temperature. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 2, p. 330–337, 2006.
- GUPTA, V. K.; SINGH, P.; RAHMAN, N. Adsorption behavior of Hg(II), Pb(II), and Cd(II) from aqueous solution on Duolite C-433: A synthetic resin. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 275, n. 2, p. 398–402, 2004.
- JHA, M. K., VAN NGUYEN, N., LEE, J. C., JEONG, J., YOO, J. M.. Adsorption of copper from the sulphate solution of low copper contents using the cationic resin Amberlite IR 120. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2–3, p. 948–953, 2009.

KURNIAWAN, T. A., CHAN, G. Y., LO, W. H., BABEL, S.. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. **Chemical Engineering Journal**, v. 118, n. 1–2, p. 83–98, 2006.

LERTLAPWASIN, R., BHAWAWET, N., IMYIM, A., FUANGSWASDI, S.. Ionic liquid extraction of heavy metal ions by 2-aminothiophenol in 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate and their association constants. **Separation and Purification Technology**, v. 72, n. 1, p. 70–76, 2010.

MALVIYA, R.; CHAUDHARY, R. Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 1, p. 267–276, 2006.

MELLAH, A.; BENACHOUR, D. The solvent extraction of zinc and cadmium from phosphoric acid solution by di-2-ethyl hexyl phosphoric acid in kerosene diluent. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 45, n. 8, p. 684–690, 2006.

MINOCHA, A. K.; JAIN, N.; VERMA, C. L. Effect of inorganic materials on the solidification of heavy metal sludge. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 10, p. 1695–1701, 2003.

MOLLAH, M. Y. A., TSAI, Y. N., HESS, T. R., COCKE, D. L.. An FTIR, SEM and EDS investigation of solidification/ stabilization of chromium using portland cement Type V and Type IP. **Journal of Hazardous Materials**, v. 30, n. 3, p. 273–283, 1992.

PANG, F. M., KUMAR, P., TENG, T. T., OMAR, A. M., WASEWAR, K. L.. Removal of lead, zinc and iron by coagulation-flocculation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 42, n. 5, p. 809–815, 2011.

RAD, L. R., MOMENI, A., GHAZANI, B. F., IRANI, M., MAHMOUDI, M., NOGHREH, B.. Removal of Ni^{2+} and Cd^{2+} ions from aqueous solutions using electrospun PVA/zeolite nanofibrous adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, v. 256, p. 119–127, 2014.

RIVAS, B. L., PEREIRA, E. D., PALENCIA, M., SÁNCHEZ, J.. Water-soluble functional polymers in conjunction with membranes to remove pollutant ions from aqueous solutions. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 36, n. 2, p. 294–322, 2011.

SHEMSHADI, R.. Application of synthetic polymers as adsorbents for the removal of cadmium from aqueous solutions: Batch experimental studies. v. 10, n. 1, p. 1–8, 2012.

SHEN, C., WANG, Y., XU, J., LUO, G.. Chitosan supported on porous glass beads as a new green adsorbent for heavy metal recovery. **Chemical Engineering Journal**, v. 229, p. 217–224, 2013.

ÜNLÜ, N.; ERSOZ, M. Adsorption characteristics of heavy metal ions onto a low cost biopolymeric sorbent from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 2, p. 272–280, 2006.

NGAH, W. W., TEONG, L. C., TOH, R. H., HANAFIAH, M. A. K. M.. Utilization of chitosan-zeolite composite in the removal of Cu(II) from aqueous solution: Adsorption, desorption and fixed bed column studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 209, p. 46–53, 2012.

WANG, S. G., GONG, W. X., LIU, X. W., YAO, Y. W., GAO, B. Y., YUE, Q. Y.. Removal of lead(II) from aqueous solution by adsorption onto manganese oxide-coated carbon

- nanotubes. **Separation and Purification Technology**, v. 58, n. 1, p. 17–23, 2007.
- WANG, S.; PENG, Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 11–24, 2010.
- WANG, X., SATO, T., XING, B., TAO, S.. Health risks of heavy metals to the general public in Tianjin, China via consumption of vegetables and fish. **Science of the Total Environment**, v. 350, n. 1–3, p. 28–37, 2005.
- WEI, G.-T.; YANG, Z.; CHEN, C.-J. Room temperature ionic liquid as a novel medium for liquid/liquid extraction of metal ions. **Analytica Chimica Acta**, v. 488, n. 2, p. 183–192, 2003.
- YONG-MEI, H.; MAN, C.; ZHONG-BO, H. Effective removal of Cu (II) ions from aqueous solution by amino-functionalized magnetic nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 184, n. 1–3, p. 392–399, 2010.
- YUAN, L.; LIU, Y. Removal of Pb(II) and Zn(II) from aqueous solution by ceramisite prepared by sintering bentonite, iron powder and activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 215–216, p. 432–439, 2013.
- ZHUANG, P., MCBRIDE, M. B., XIA, H., LI, N., LI, Z.. Health risk from heavy metals via consumption of food crops in the vicinity of Dabaoshan mine, South China. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 5, p. 1551–1561, 2009.

CAPÍTULO 4

**Ação da ionicidade da poliacrilamida e do pH
na remoção de íons Cd^{2+} e Ni^{2+}**

4. Ação da ionicidadeda poli(acrilamida) de pH na remoção de íons Cd^{2+} e Ni^{2+}

4.1. Introdução

O estudo da ação danosa sofrida por organismos vivos, causada por íons livres de metais pesados em solução, vem ganhando cada vez mais destaque nos dias atuais. A principal origem dessas contaminações é o lançamento de efluentes industriais sem o devido tratamento. Dentre os agravantes, está o fato de os metais pesados serem contaminantes que não podem ser degradados ou destruídos naturalmente, sendo, portanto, espécies capazes de persistir na natureza por muito tempo (DEMIRBAS, 2008; DONAT *et al.*, 2005). Eles também são bioacumulativos, característica bem particular dessas espécies químicas. Esse fenômeno ocorre quando algum organismo (plantas ou animais) apresenta em seus tecidos quantidades consideráveis de qualquer desses elementos químicos. Caso venham a ser consumidos, esses organismos passam para outro sua carga de contaminante que igualmente ficará acumulada neste segundo organismo (BAIRD; CANN, 2011). Nos seres humanos, os metais pesados também têm propriedades carcinogênicas, podem atacar o sistema nervoso central, os rins e os pulmões.

Diante disso, uma política ambiental cada vez mais severa, objetivando o estabelecimento de padrões de concentração com tendência decrescente 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 que saem da sua linha de produção.

Para o tratamento de efluentes industriais que contenham metais pesados, vários métodos, tais como a precipitação química (CHEN *et al.*, 2009), a troca iônica (DĄBROWSKI *et al.*, 2004; LEE; KUAN; CHERN, 2007), a adsorção (BABEL; KURNIAWAN, 2004; KWON *et al.*, 2010), a combinação coagulação e floculação (AMUDA *et al.*, 2006) etc. são usados para reduzir a concentração de metais pesados em meio aquoso. Há também uma pesquisa incessante por novos materiais, especialmente aqueles que aproveitem a tecnologia local (CHEN *et al.*, 2008), capazes de combinar melhor eficiência no processo de tratamento, menores gastos energético e de água limpa, o que levará à redução na quantidade de efluente e melhor relação custo-benefício. Outra possibilidade é a utilização de resíduo de diferentes origens, por exemplo, materiais de baixo custo têm um apelo ecológico (AMUDA; GIWA;

BELLO, 2007), pois além de serem reaproveitados, eles contribuem para mitigar um grave problema ambiental, agregando valor a um rejeito que seria descartado.

Neste trabalho, a poliacrilamida aniônica (PAA_d) foi usada como alternativa aos materiais tradicionais na remoção de Cd²⁺ e Ni²⁺ de um efluente aquoso. Para realizá-la, foram avaliadas a variação da concentração de polímero e a variação de pH do meio, a fim de ser obtida a melhor eficiência de remoção de metais pesados.

4.2. Materiais e método

4.2.1. Materiais

Em todo o procedimento experimental foram usados 3 (três) tipos de poliacrilamidas com ionicidade variando de 5% a quase 80%, como está mostrado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Tipos de poliacrilamida usados na remoção de Ni²⁺ e Cd²⁺

Polímero	Carga iônica (%)
PAA _d 77	77
PAA _d 56	56
PAA _d 05	5

Fonte: o autor

Todos os tipos de poliacrilamidas usados nos procedimentos experimentais são de origem comercial, sendo, portanto fáceis de serem obtidos no mercado.

Como a poliacrilamida é solúvel em água, optou-se por usar suas soluções cuja concentração inicial era de 1.000 mg/L. Destaque-se que a poliacrilamida aumenta a viscosidade do meio a depender do tipo, mas sempre proporcional à quantidade usada.

Os flocos frutos da interação polímero-metal são formados rapidamente pelo simples contato entre as duas soluções. Por ter maior viscosidade, a agitação constante permite que o polímero espalhe-se por todo o recipiente, aumentando assim a eficiência do método.

Os efluentes sintéticos para cada metal foram preparados separadamente a partir de seu respectivo sal e padronizados para terem uma concentração inicial de 100 mg/L do íon metálico. Para essa concentração, as soluções têm pH= 6,0 como mostrado na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Sais usados no procedimento experimental

Metal	Sal	Íon	pH da solução
Cádmio	$\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$	Cd^{2+}	6,0
Níquel	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ni^{2+}	6,0

Fonte: o autor

Além da remoção feita nas condições normais do efluente, ou seja, em seu pH próprio e temperatura ambiente 25 °C, foram feitas alterações de pH para avaliar a influência dessa variável na eficiência de remoção. O pH foi alterado usando soluções a 1 M de NaOH ou HCl.

A determinação da concentração residual do metal deixada após o processo de remoção foi feita usando espectrometria de absorção atômica de chama, modelo AA240 – Varian, carregado com a lâmpada específica e dentro da faixa de análise adequada. A eficiência de remoção (ER%) foi obtida usando a Equação 4.1.

$$ER(\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \quad (4.1)$$

Sendo C_i e C_f as concentrações inicial e final do metal, respectivamente, do íon que está sendo analisado.

4.2.2. Metodologia

Para realizar o processo de remoção dos íons da solução aquosa, foram misturados volumes iguais das soluções de cada efluente a volumes diferentes da solução de PAA por um tempo de contato de 5 (cinco) minutos sob agitação. A adição do agente acidificante ou alcalinizante é feita logo após a adição do polímero. Em seguida, os flocos eram separados e o filtrado levado para análise no equipamento de absorção atômica.

4.2.3. Avaliação da influência do pH

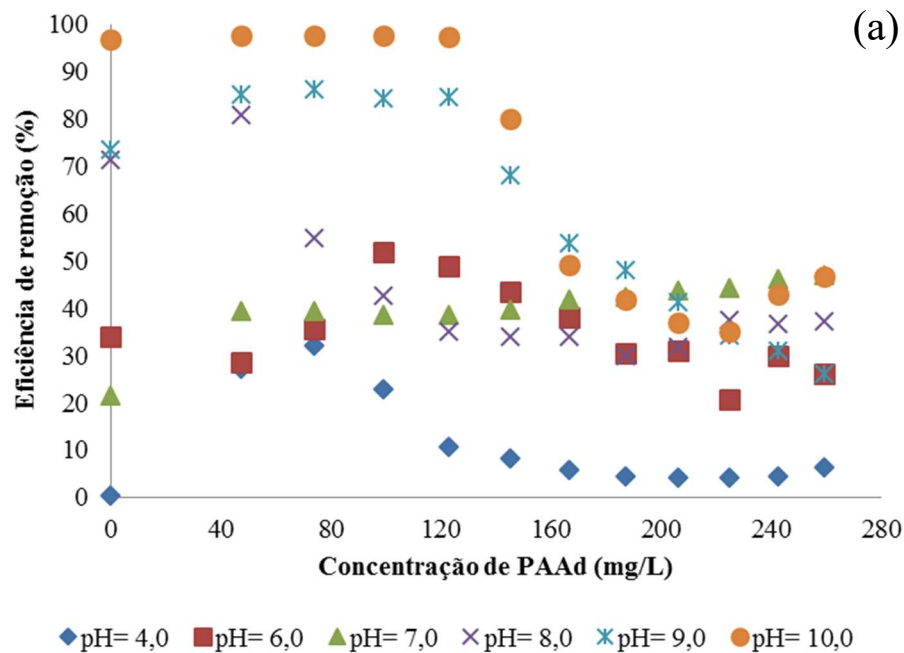
O conhecimento da influência do pH no processo de precipitação de metais dissolvidos é bem propagado. Portanto, foram feitos testes em pH cujos valores variavam de 4,0 a 10,0 para o cádmio e o níquel, com o objetivo de melhorar o processo de remoção dos íons metálicos. O uso de ácido ou base era feito instantes após a adição do polímero à solução. Em todos esses casos o tempo de reação foi o mesmo, 5 minutos. A adoção desse tempo em todos os procedimentos experimentais, deve ao fato de ele ser suficiente para que haja a completa

homogeneização da mistura. Um tempo tão curto, portanto, mostra uma reação de rápido desempenho cinético.

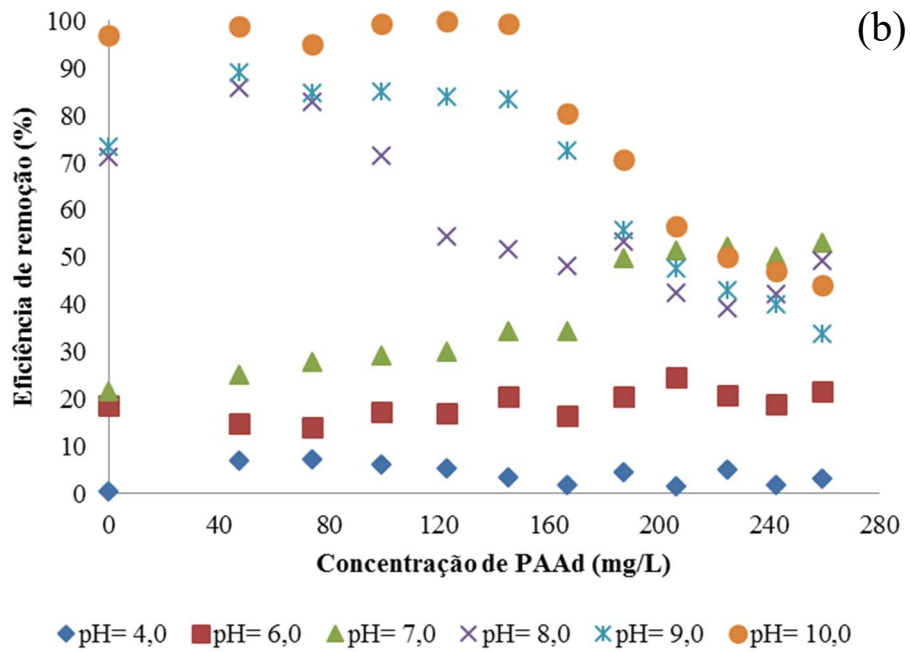
4.3. Resultados e discussão

O estudo da variação do pH e da variação da concentração de polímero apresenta resultados de comportamento completamente diferentes para o PAA_d77 (a), PAA_d56 (b) e PAA_d05 (c) na remoção do cádmio e do níquel, mostrados nas Figuras 4.1 e 4.2.

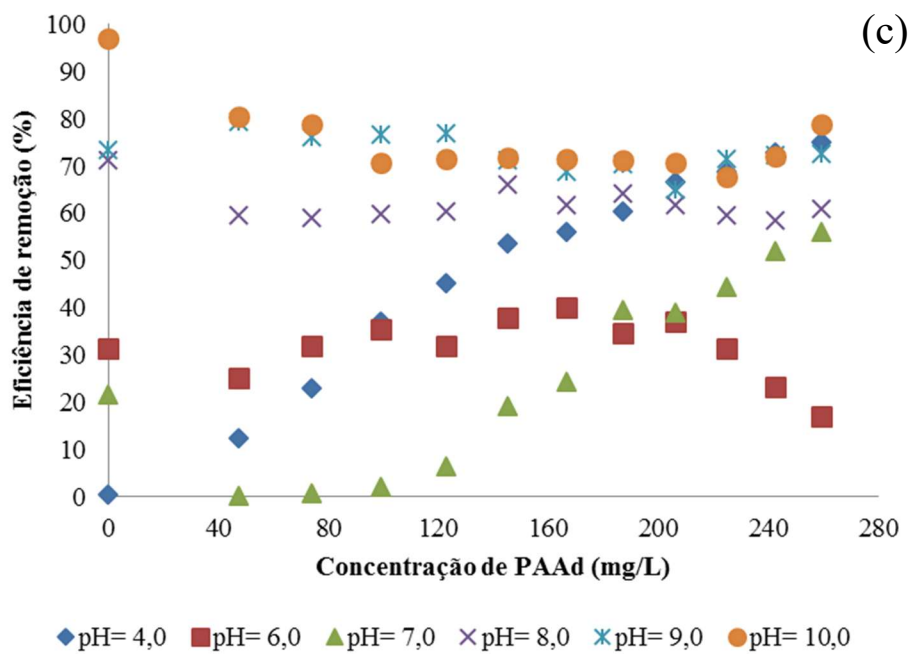
Figura 4.1 – Eficiência de remoção do cádmio como função da variação da concentração dos diferentes tipos de poliacrilamida feita em seis valores de pH, T= 25 °C.



Fonte: o autor

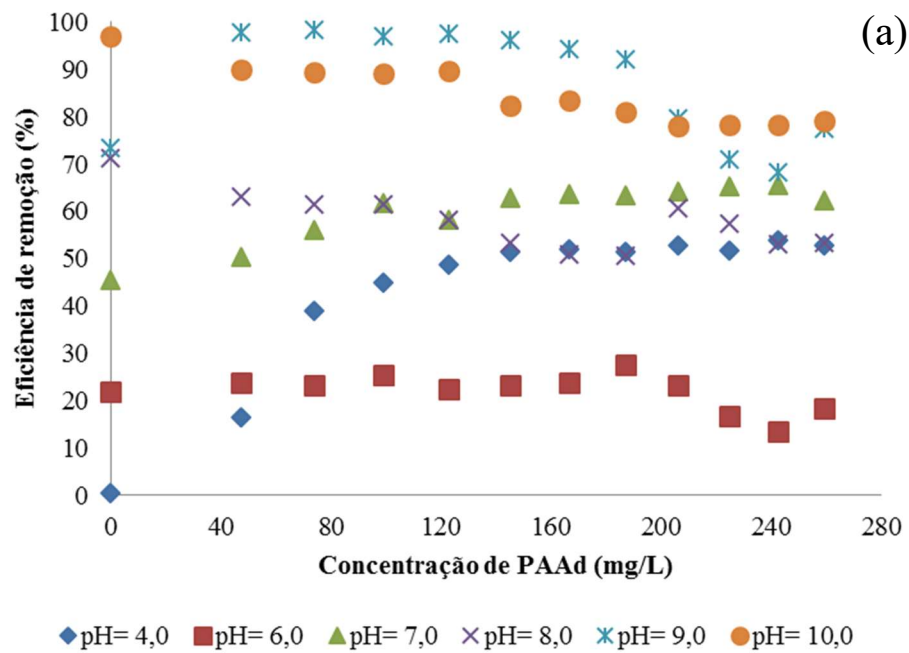


Fonte: o autor

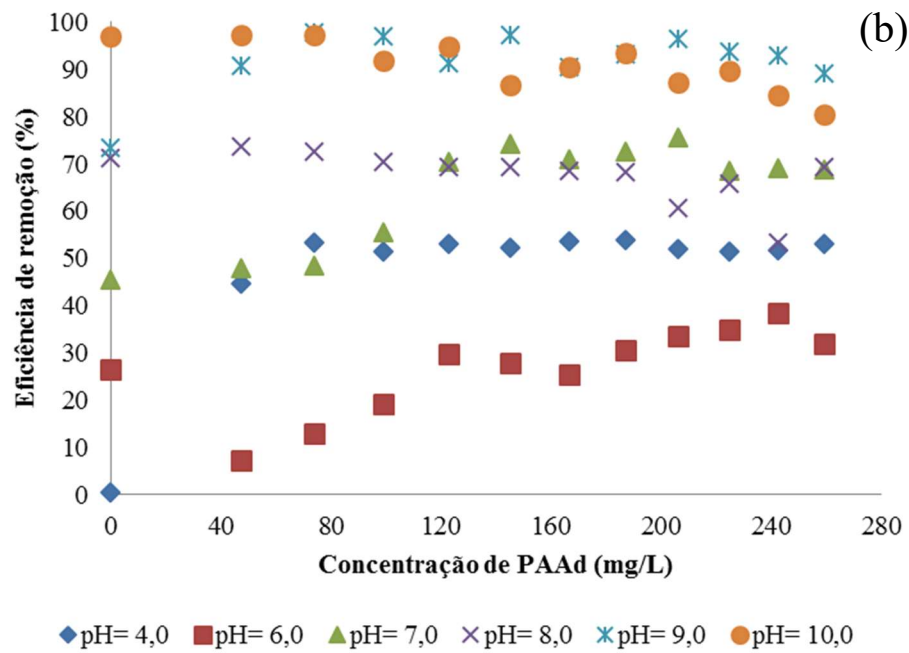


Fonte: o autor

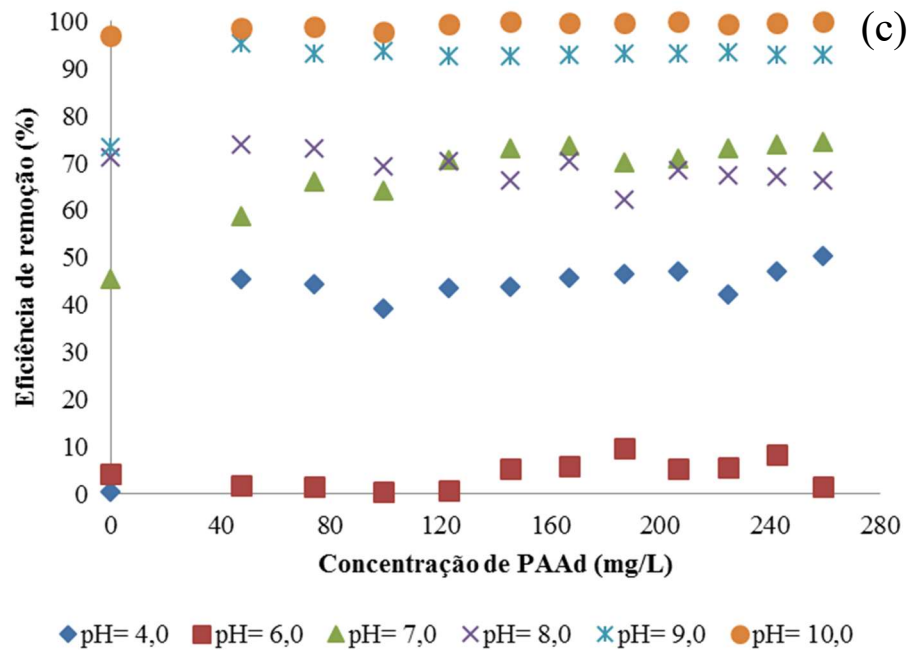
Figura 4.2 – Eficiência de remoção níquel como função da variação da concentração dos diferentes tipos de poliácridamida feita em seis valores de pH, T= 25 °C.



Fonte: o autor



Fonte: o autor



Fonte: o autor

O polímero isoladamente não consegue reduzir de forma expressiva a concentração de íons de metal em solução. Isso, provavelmente, deve-se ao fato de a PAAAd não conseguir gerar pequenos flocos insolúveis formados por complexos do metal. Há de se considerar também que se trata de uma cadeia polimérica cujos sítios reativos podem ter seu acesso dificultado, ao contrário das moléculas discretas.

De modo geral, a melhor redução na carga dos íons dos metais utilizados foi observada para valores de pH acima de 8,0 e em baixa concentração de polímero, casos em que foram obtidas eficiências mínimas de 70%. Um dos fatores que levaram a redução na eficiência de remoção nos altos valores de concentração de polímero, provavelmente, foi devido ao aumento acentuando na viscosidade do meio que, de algum modo, não permitiu o efetivo contato entre as espécies em solução e as cadeias poliméricas.

Galiatsatou, Metaxas e Kasselouri-Rigopoulou(2002) usaram o carvão ativado na remoção de zinco em uma faixa de pH entre 5,5 e 7,0. Nesse caso, a adsorção dos íons ficou próxima a 100% no pH= 7,0.

Hui; Chao e Kot (2005) usaram zeólita 4A para remover Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} . Foi avaliada a influência da concentração inicial do adsorvente, do tempo de contato e do pH (3,0 a 5,0). O maior percentual de remoção ocorreu em pH= 5,0, quando a quase totalidade dos íons foi removida sendo que mais de 90% decrescem nos primeiros 60 minutos.

Shenet *al.* (2013) usaram quitosana na remoção de Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} avaliando apenas a dosagem do adsorvente. Aos 90 minutos foi obtida a máxima capacidade de adsorção de 2,47 mmol/g para o Ni^{2+} , 7,24 mmol/g para o Cu^{2+} , 8,84 mmol/g para o Pb^{2+} , 5,15 mmol/g para o Ag^+ e 4,29 mmol/g para o Cd^{2+} .

Dinuu e Dragan (2010) usaram quitosana na remoção de Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} . Foram avaliados a variação de pH, o tempo de contato, a temperatura e concentração inicial. Os resultados mostraram uma excelente capacidade de adsorção para o Cu^{2+} (11,32 mmol/g), Co^{2+} (7,94 mmol/g) e Ni^{2+} (4,20 mmol/g).

Meunier *et al.* (2006) usaram uma solução de cal na remoção de Cu^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} . Os resultados apresentaram uma remoção muito próxima a 100%, conseguida também pela considerável elevação do pH com a adição da solução de cal.

4.4. Planejamento Experimental

O trabalho de otimização do processo com base nos dados experimentais de remoção foi realizado em quatro etapas:

1ª etapa: Elaboração de modelos de regressão, com auxílio da ferramenta computacional *STATISTICA 7.0*, aplicando a técnica de planejamento experimental fatorial para avaliação da remoção de cádmio e níquel, utilizando alguns ensaios preliminares codificados, conforme visto na Tabela 4.3 que também mostra os valores reais de pH e ionicidade.

Tabela 4.3 – Valores reais e níveis dos fatores

Variáveis Independentes	Símbolo	Nível Codificado		
		-1	0	1
ionicidade(%)	X_1	5	56	77
pH	X_2	4	7	10

Fonte: o autor

2ª etapa: Análise estatística do modelo obtido;

3ª etapa: Efeito das variáveis sobre a remoção do metal;

4ª etapa: Otimização dos modelos pela técnica de superfícies de resposta.

4.4.1. Modelos de Regressão

Os níveis dos fatores significativos e os efeitos das interações entre os fatores que influenciam as respostas foram analisados pelo planejamento fatorial 3^2 . Foram selecionados dois fatores importantes: a ionicidade e pH (X_1 e X_2 , respectivamente), em três níveis, planejados de acordo com a matriz codificada, descrita na Tabela 4.4. Todos os ensaios foram realizados em duplicata e os fatores foram escolhidos em níveis de -1, 0 e 1, para os valores mínimo, médio e máximo, respectivamente. A resposta foi o percentual de metal removido.

Tabela 4.4 – Matriz codificada

Ensaio	Variáveis Independentes		Variáveis Dependentes		Variáveis Calculadas pelo modelo	
	ionicidade (%)	pH	$E_{Cd}(\%)$	$E_{Ni}(\%)$	$E_{Cd}(\%)$	$E_{Ni}(\%)$
1	-1	-1	74,91	50,33	63,11	50,87
2	1	-1	31,98	53,82	19,78	52,04
3	0	-1	7,20	53,98	31,16	55,11
4	-1	1	80,39	99,99	87,64	93,60
5	1	1	97,68	89,91	104,32	80,69
6	0	1	99,91	75,62	85,70	90,79
7	-1	0	56,2	74,54	60,20	80,05
8	1	0	41,83	63,7	46,88	74,18
9	0	0	52,24	97,38	43,26	80,76
10	0	0	53,62	97,24	43,26	80,76
11	-1	-1	74,5	50,07	63,11	50,87
12	1	-1	32,12	54,15	19,78	52,04
13	0	-1	7,40	53,7	31,16	55,11
14	-1	1	80,02	99,87	87,64	93,60
15	1	1	97,44	89,36	104,32	80,69
16	0	1	99,87	75,41	85,70	90,79
17	-1	0	55,87	74,23	60,20	80,05
18	1	0	40,92	62,88	46,88	74,18

Fonte: o autor

A matriz codificada do planejamento experimental (Tabela 4.4) foi analisada utilizando o software *STATISTICA*. O modelo matemático, empírico e codificado foi encontrado a partir de regressões não lineares dos dados experimentais e está detalhado nas Equações 4.2 e 4.3.

$$ER_{Cd}(\%) = 43,25889 - 6,66X_1 + 10,28167X_1^2 + 27,26667X_2 + 15,17167X_2^2 + 15,0025X_1X_2 \quad (4.2)$$

$$ER_{Ni}(\%) = 80,7622 - 2,93417X_1 - 3,65083X_1^2 + 17,8425X_2 - 7,81083X_2^2 - 3,52X_1X_2 \quad (4.3)$$

4.4.2. Análise Estatística do Modelo Obtido

Para avaliar significância estatística, a 95% de confiança, do modelo proposto, foi realizado o estudo da análise da variância (ANOVA). O valor do teste $F_{\text{calculado}}$ foi comparado ao valor do teste F_{tabelado} para a distribuição de F com os respectivos graus de liberdade. Como se pode observar na Tabela 4.5, ambos os modelos apresentaram regressão significativa ($F_{\text{calculado}}$ superior ao F_{tabelado}) com coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,8290 e 0,7636 para o $ER\%_{Cd}$ e $ER\%_{Ni}$, respectivamente. Tal fato evidencia que o modelo explicou acima de 82% para o cádmio e acima de 76% para o níquel a variação dos dados experimentais, logo os modelos propostos poderão ser aplicados para prever o comportamento do percentual de metal removido, dentro da faixa de operação de ionicidade e pH abordados neste trabalho.

Tabela 4.5 – ANOVA

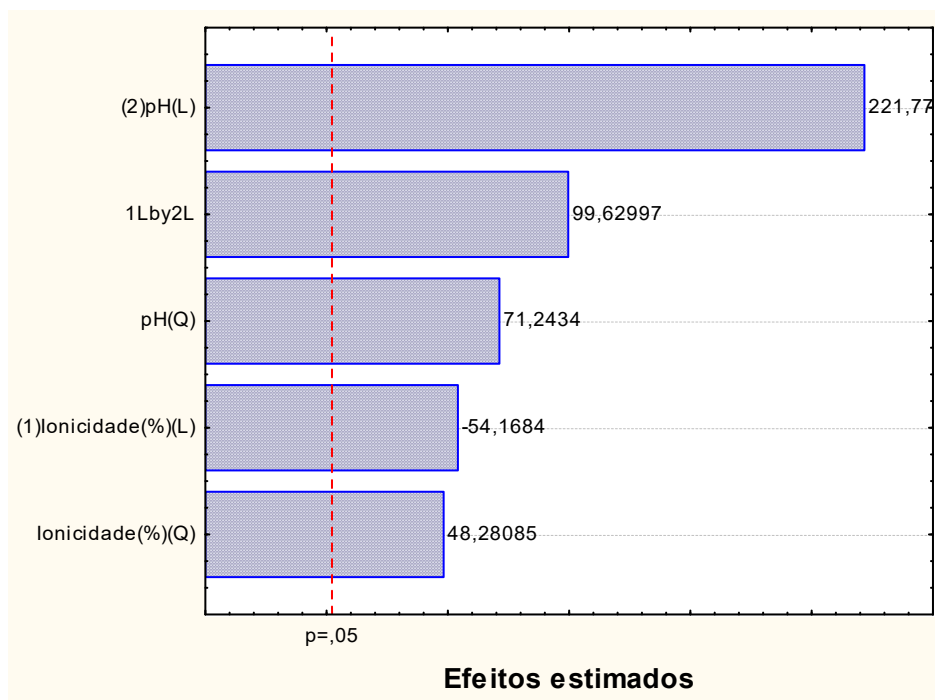
Fonte de variação	SQ	GL	MQ	F_{cal}	$F_{\text{cal}}/F_{\text{tab}}$	SIGNIFICÂNCIA
MODELO $ER\%_{Cd}$ ($R^2 = 0,8290$)						
Regressão	12599,10	5	2519,82	11,6448	3,74432	Modelo significativo
Resíduos	2596,67	12	216,389			
Total	15195,77	17				
MODELO $ER\%_{Ni}$ ($R^2 = 0,7636$)						
Regressão	4320,04	5	864,009	6,61093	2,1257	Modelo significativo
Resíduos	1568,33	12	130,694			
Total	5888,37	17				

Fonte: o autor

4.4.3. Efeito das variáveis sobre o percentual de extração

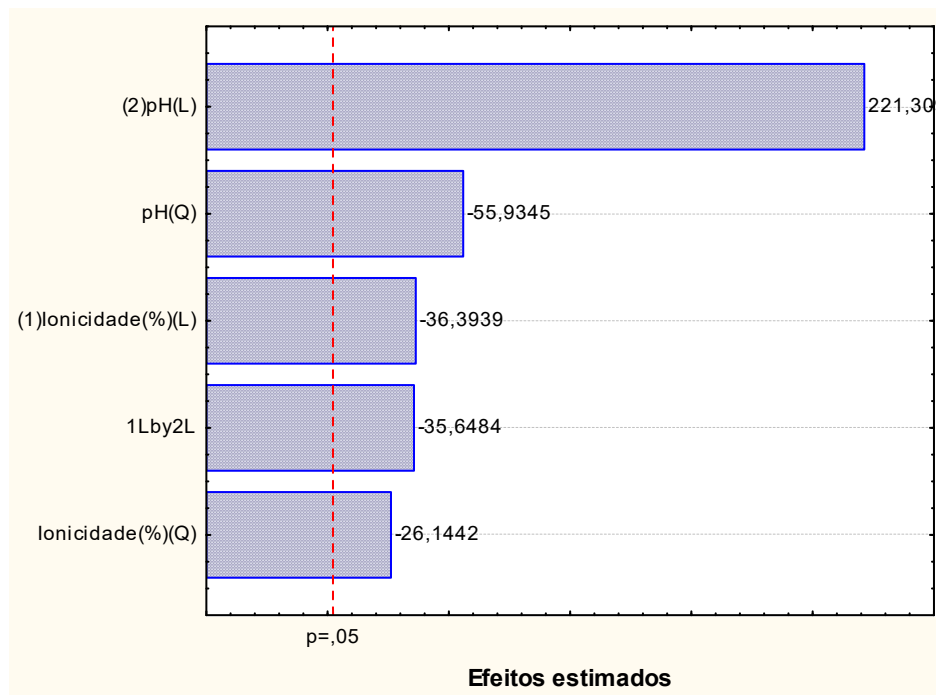
O diagrama de Pareto foi desenvolvido para verificar a influência das variáveis independentes na resposta. Tal análise resulta no efeito de cada parâmetro das Equações 2 e 3 no percentual de metal removido. As Figuras 4.2 e 4.3 mostram o diagrama de Pareto para o cádmio e para o níquel, respectivamente.

Figura 4.3– Diagrama de Pareto para a eficiência de remoção do cádmio.



Fonte: o autor.

Figura 4.4– Diagrama de Pareto para a eficiência de remoção do níquel.



Fonte: o autor.

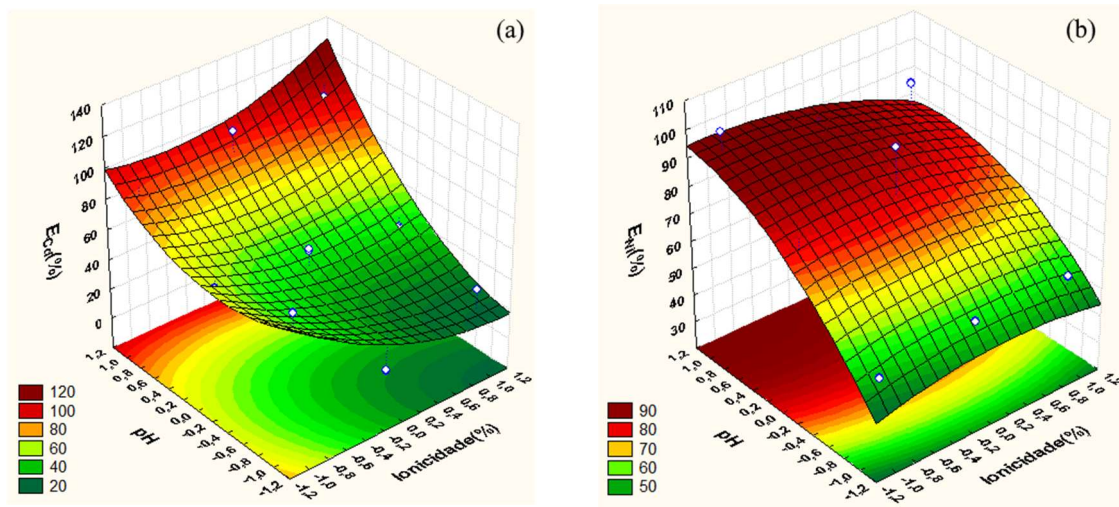
Observa-se que tanto a ionicidade quanto o pH influenciam no percentual de ambos os metais removidos. Claramente, o pH é a variável com maior efeito sobre a remoção. Ainda em relação às consequências do pH no processo, verifica-se que sua ação é diretamente proporcional ao percentual de remoção, assim quanto maior o pH no meio, maior será o percentual de metal removido, conforme expressam os valores positivos nos diagramas de Pareto (Figuras 4.2 e 4.3).

Quanto à ionicidade, observa-se que tal variável pode influenciar de forma inversa ou diretamente proporcional, dependendo do pH do meio. Tal fato já era esperado, visto que além do pH ela é a variável com maior influência no processo.

4.4.4. Otimização do modelo pela técnica de superfície de resposta

A metodologia de superfície de resposta é uma ferramenta de estatística e métodos matemáticos que é útil para a modelagem e otimização de um processo. Nesta técnica, o objetivo principal é otimizar a superfície de resposta que é influenciada por vários parâmetros do processo. Também quantifica a relação entre as variáveis independentes e as dependentes (respostas obtidas nas superfícies). As superfícies de resposta geradas com os dados experimentais no programa *STATISTICA 7,0* estão mostradas na Figura 4.4.

Figura 4.5 – Superfície de resposta da ação do pH e da ionicidade sobre a eficiência de remoção para cádmio (a) e para o níquel (b)



Fonte: o autor

Analisando as superfícies de resposta, confirma-se o que fora discutido: a elevação do pH é extremamente significativa no aumento do percentual de remoção. Entre os tipos de poliácridamida, os de mais baixa ionicidade tiveram melhor desempenho para o níquel, pois nos altos valores de pH a eficiência de remoção supera os 70%. No caso do cádmio esses valores foram atingidos apenas para os de média e alta ionicidades e também nos mais altos valores de pH.

4.5. Conclusão

A ação combinada polímero-pH mostrou-se mais eficiente porque a poliácridamida sozinha não é capaz de gerar pequenos flocos numa quantidade expressiva, porém a sua cadeia age com habilidade para agregar os flocos e com isso aumentar a eficiência na redução da concentração dos íons. Desta forma, coágulos maiores são mais facilmente separados da corrente líquida por decantação ou filtração simples.

Naturalmente os polímeros com maior carga iônica têm maior tendência para aumentar a remoção de íons. Entretanto, mesmo a poliácridamida de baixa ionicidade consegue ser um bom coagualante.

Elevar demais o valor do pH possivelmente implicará num segundo tratamento para reduzi-lo, e assim readequá-lo às normas ambientais de descartes.

O tratamento estatístico do experimento mostrou que tanto a ionicidade quanto o pH são fatores importante na remoção do cádmio e do níquel, pois possuem elevado grau de significância. Destaque-se a ação do pH que permite uma eficiência de remoção próxima a 100% para alguns tipos de poliacrilamida, chegando, com isso, a suplantam a ação única do polímero mesmo daquele com elevada carga iônica.

4.6. Referências

- AMUDA, O. S., AMOO, I. A., IPINMOROTI, K. O., AJAYI, O. O.. Coagulation / flocculation process in the removal of trace metals present in industrial wastewater. **Journal of Applied Sciences and Environmental Management**, v. 10 (3), p. 159–162, 2006.
- AMUDA, O. S.; GIWA, A. A.; BELLO, I. A. Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon. **Biochemical Engineering Journal**, v. 36, n. 2, p. 174–181, 2007.
- BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan. **Chemosphere**, v. 54, n. 7, p. 951–967, 2004.
- BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.
- CHEN, Guiqiu; ZENG, Guangming; TANG, Lin; DU, Chunyan; JIANG, Xiaoyun; HUANG, Guohe; LIU, Hongliang; SHEN, Guoli.. Cadmium removal from simulated wastewater to biomass byproduct of *Lentinus edodes*. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 15, p. 7034–7040, 2008.
- CHEN, Q., LUO, Z., HILLS, C., XUE, G., TYRER, M.. Precipitation of heavy metals from wastewater using simulated flue gas: Sequent additions of fly ash, lime and carbon dioxide. **Water Research**, v. 43, n. 10, p. 2605–2614, 2009.
- DĄBROWSKI, A., HUBICKI, Z., PODKOŚCIELNY, P., ROBENS, E.. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. **Chemosphere**, v. 56, n. 2, p. 91–106, 2004.
- DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials : A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, p. 220–229, 2008.
- DINU, M. V.; DRAGAN, E. S. Evaluation of Cu²⁺, Co²⁺ and Ni²⁺ ions removal from aqueous solution using a novel chitosan/clinoptilolite composite: Kinetics and isotherms. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, n. 1, p. 157–163, 2010.
- DONAT, R., AKDOGAN, A., ERDEM, E., CETISLI, H.. Thermodynamics of Pb²⁺ and Ni²⁺ adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 286, n. 1, p. 43–52, 2005.
- GALIATSATOU, P.; METAXAS, M.; KASSELOURI-RIGOPOULOU, V. Adsorption of zinc by activated carbons prepared from solvent extracted olive pulp. **Journal of Hazardous Materials**, v. 91, n. 1–3, p. 187–203, 2002.
- HUI, K. S.; CHAO, C. Y. H.; KOT, S. C. Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash. **Journal of Hazardous Materials**, v. 127, n. 1–3, p. 89–101, 2005.
- KWON, J. S., YUN, S. T., LEE, J. H., KIM, S. O., JO, H. Y.. Removal of divalent heavy metals (Cd, Cu, Pb, and Zn) and arsenic(III) from aqueous solutions using scoria: Kinetics and equilibria of sorption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, n. 1–3, p. 307–313, 2010.
- LEE, I.-H.; KUAN, Y.-C.; CHERN, J.-M. Equilibrium and kinetics of heavy metal ion

exchange. **Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers**, v. 38, n. 1, p. 71–84, 2007.

MEUNIER, Nathalie; DROGUI, Patrick; MONTANÉ, Camille; HAUSLER, Robert; MERCIER, Guy; BLAIS, Jean-Francois Blais. Comparison between electrocoagulation and chemical precipitation for metals removal from acidic soil leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 1, p. 581–590, 2006.

SHEN, Chun; WANG Yujun; XU, Jianhong; LUO, Guangsheng. Chitosan supported on porous glass beads as a new green adsorbent for heavy metal recovery. **Chemical Engineering Journal**, v. 229, p. 217–224, 2013.

CAPÍTULO 5

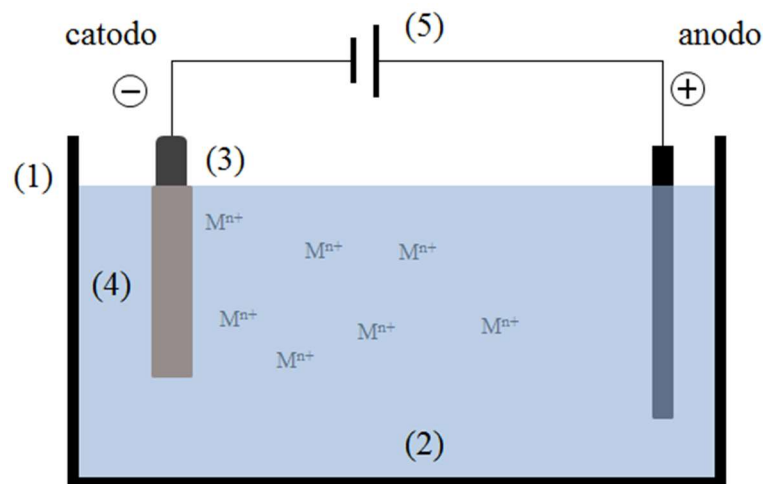
Remoção de Zn^{2+} pela ação combinada de CTAB e poliacrilamida de diferentes graus de ionicidade

5. Remoção de Zn^{2+} pela ação combinada de CTAB e poliacrilamida de diferentes graus de ionicidade

5.1. Introdução

Dentre os antigos processos químicos registrados mas que ainda hoje é desempenhado com grande pujança está a galvanização de metais. Também registre-se que se trata de uma atividade de importância crucial para o desempenho da indústria contemporânea. A galvanização nasceu quando se descobriu que uma fina camada de zinco metálico protege o aço contra ataque corrosivo vindo a partir de um ambiente externo. A galvanização a frio, ou eletrodeposição, como pode ser visto na Figura 5.1, usa uma cuba (1) contendo o banho eletrolítico (2), no qual fica imersa a peça a ser tratada (3), formado por íons do metal (M^{n+}) que se deseja ver recobrendo a peça, apenas a região totalmente envolvida pelo líquido é revestida (4). A corrente alternada vinda da rede de distribuição elétrica é transformada em contínua por um retificador (5), o que permite o andamento do processo.

Figura 5.1 – Célula eletrolítica



Fonte: o autor

Parâmetros como a densidade da corrente, o tempo de contato e a concentração do eletrólito são importantes na eficiência do processo. O grande problema nesse caso é que os banhos têm uma elevada concentração do metal que será usado para formação da película protetora (MARTÍN-LARA *et al.*, 2014; MAZUMDER; GHOSH; BANDYOPADHYAY, 2011). Como nem todo esse reagente é consumido, uma considerável quantidade é descartada

e, por força de lei, deve seguir para receber tratamento adequado e só então será lançada no sistema de coleta apropriado (ADHOUM *et al.*, 2004). O vertiginoso crescimento da produção industrial observado desde o início do século XX trouxe consigo, como consequência inevitável, a grande geração de efluente (KENNISH, 2002; ZHANG *et al.*, 2009), alguns deles com elevada concentração de agentes inorgânicos com potencial risco à saúde humana, bem como ao desequilíbrio ambiental do local onde eles chegam provocando considerável impacto negativo (HADI *et al.*, 2015; OZCAN, 2005).

A ação nociva dos íons metálicos em um meio aquoso é há muito tempo relatada e seus efeitos são bastante conhecidos, sendo a água o principal veículo desses agentes. Por isso, o consumo de pescados ou vegetais irrigados com água contaminada potencializa o risco de contaminação. Processos industriais tais como a produção de têxteis, tintas, pilhas e baterias (AL-OTHMAN; ALI; NAUSHAD, 2012; ANIRUDHAN; BRINGLE; RADHAKRISHNAN, 2012; KARTHIKEYAN; RAJGOPAL; MIRANDA, 2005) entre muitos outros oriundos de processos que igualmente lançam efluentes com considerável carga de contaminantes inorgânicos (RENGARAJ; YEON; MOON, 2001), tornaram-se indispensáveis para suprir algumas demandas da vida contemporânea. Por isso, diferentes tipos de materiais adsorventes, particularmente aqueles considerados de baixo custo ou obtidos como rejeito formam hoje um vasto campo de estudo (HUI; CHAO; KOT, 2005; LEE; KUAN; CHERN, 2007). De modo que, qualquer um deles que apresente apreciável eficiência na remoção de íons em solução será bem-vindo para compor ou complementar um processo de remoção.

A literatura já mostrou que os tensoativos ou sistemas formados por eles podem ser usados na remoção de metais (AHN *et al.*, 2009a, 2009b; DANTAS *et al.*, 2003). Os tensoativos são moléculas cuja principal característica é ter uma parte polar (a cabeça hidrofílica), com grande afinidade pela água, e outra apolar (a cauda hidrofóbica), com grande afinidade por uma fase orgânica. As moléculas de tensoativos podem ser carregadas positivamente, negativamente ou ainda não ter carga. Essas moléculas podem se juntar num agregado muito particular chamado micela, formado quando cruzamos a concentração micelar crítica (c.m.c.), em um meio aquoso. Os núcleos apolares das micelas formados por uma cadeia de hidrocarbonetos dão a elas a capacidade de solubilizar compostos orgânicos hidrofóbicos (HIRAIDE; IWASAWA; KAWAGUCHI, 1997). Os tensoativos reduzem a energia livre do sistema (MULLIGAN, 2005) e ao atuarem na região da interface permitem a formação de sistemas bem particulares. A praticidade dos tensoativos permite que eles também possam ser usados na remoção de metais do solo (DANTAS *et al.*, 2009; MULLIGAN; YONG; GIBBS, 2001a, 2001b).

O banho de zinco é muito usual no tratamento galvânico de peças metálicas, por isso é comum que o efluente por ele gerado tenha elevada carga de metais pesados, fato que impede de forma categórica seu descarte sem prévio tratamento para adequá-lo aos padrões legais. A literatura relata diversas técnicas e o uso de vários materiais, ou combinações deles, para realizar determinada operação. Devido à sua versatilidade e comprovada eficiência na reação do processo de redução da carga iônica de uma corrente aquosa, os polímeros são cada vez mais usados na execução dessa atividade. Por isso, este trabalho propõe o uso da poliacrilamida com diferentes graus de ionicidade numa ação conjunta com o CTAB – um tensoativo iônico – na remoção de íons zinco a partir de efluente sintético cuja concentração inicial era de 100 mg/L de Zn^{2+} . Em todo o procedimento não houve ação externa que permitisse qualquer modificação da temperatura do meio nem de seu pH original.

5.2. Materiais e método

5.2.1. Materiais

Para este experimento foi usado o brometo de (n-hexadecil)trimetilamônio (CTAB), de massa molecular 364,46 g/mol. O qual já fora usado com sucesso juntamente com carvão ativado na remoção de cádmio, porém sob variação do pH do meio (NADEEM *et al.*, 2009).

Como alternativa aos materiais tradicionais usados no processo de remoção de metais, tem-se a poliacrilamida aniônica (PAA_d), um polímero que possui ao longo de sua cadeia sítios ativos capazes de atrair para si partículas com carga oposta. Foram usados neste estudo três diferentes tipos de poliacrilamida produzida pelo Grupo empresarial SNF Floerger, como pode ser visto na Tabela 5.1. A intenção é relacionar o grau de ionicidade e a eficiência de remoção de metal do processo.

Tabela 5.1 – Tipos de poliacrilamida usados neste experimento

Poliacrilamida	Grau de ionicidade (%)
PAA _d 77	77
PAA _d 56	56
PAA _d 05	5

Fonte: o autor

Conforme mostrado na Tabela 5.1, buscou-se varrer uma ampla faixa de ionicidade, por isso foram escolhidos os polímeros com alta (77%), média (56%) e baixa (5%) ionicidade, registre-se que esses valores foram indicados pelo fabricante.

5.2.2. Metodologia

Em todo o procedimento experimental foi usado um efluente sintético com concentração de Zn^{2+} de 100 mg/L obtido a partir do $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$. A referência para determinação da massa de CTAB foram as cargas dos íons. Como o CTAB é monovalente e o zinco é bivalente, foi usada quantidade que era equivalente ao dobro da concentração molar de íons metálico em solução. Enquanto a concentração mássica da poliacrilamidavariou de 0 a 230 mg/L. A análise da concentração residual de íons em solução foi obtida usando a espectroscopia de absorção atômica de chama, marca Varian AA240, no comprimento de onda adequado.

Inicialmente foi testada apenas a ação dos três polímeros. Em seguida, nas mesmas condições do primeiro ensaio, o tensoativo passou a fazer parte processo. Nesse caso, optou-se pela seguinte sequência: sob agitação mecânica do efluente, o tensoativo era adicionado. Após sua completa solubilização (5 minutos), a solução polimérica era adicionada. O tempo total de reação foi de 20 minutos.

Ao término do processo, os flocos eram separados por filtração e o filtrado, isento de qualquer material particulado, levado à análise. Assim, não houve a repetição do processo, ou seja, o efluente foi submetido ao tratamento uma única vez. A eficiência de remoção (ER) pode ser estimada utilizando a Equação 5.1.

$$ER(\%) = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \cdot 100 \quad (5.1)$$

Sendo C_i a concentração inicial e C_f a concentração residual de íons Zn^{2+} em solução e que foi determinada pela análise espectrométrica. Os ensaios foram realizados em duplicata e os resultados apresentados são a média aritmética desses valores.

Por termos um ambiente formado por alguns eletrólitos, torna-se importante considerar o efeito de cada um deles, e sua carga sobre a formação da fase sólida insolúvel. Para isso foi determinada uma propriedade da solução chamada força iônica (μ) definida pela Equação 5.2.

$$\mu = \frac{I}{2} \left([A]z_A^2 + [B]z_B^2 + \dots + [n]z_n^2 \right) \quad (5.2)$$

Sendo $[A]$ e “ z_A ” a concentração molar da espécie e a carga, respectivamente, da espécie A, por exemplo.

A partir do cálculo da força iônica foi possível determinar o coeficiente de atividade ($\log \gamma$) usando uma derivação da equação de Debye-Huckel, Equação 5.3.

$$\log \gamma_i = 0,51(z_A)^2 \sqrt{\mu} \quad (5.3)$$

Também foi determinada a atividade (a) de cada espécie que mede os efeitos dos eletrólitos sobre o equilíbrio. A atividade, também chamada de concentração efetiva, para determinada espécie é muito dependente da força iônica do meio, podendo seu valor ser medido por meio da Equação 5.4.

$$a_i = [i] \gamma_i \quad (5.4)$$

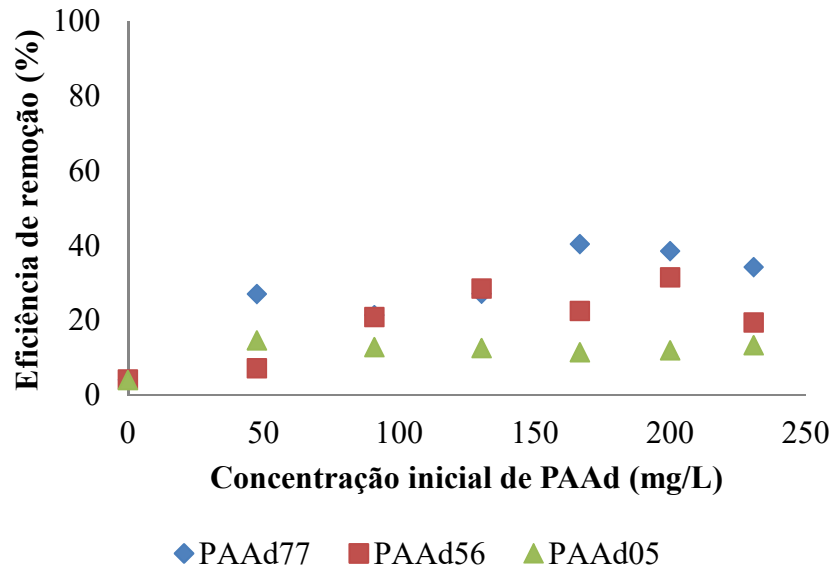
Com os valores da atividade obtidos, foi possível então determinar o valor da constante do produto de solubilidade (K_{ps}), pela Equação 5.5.

$$K_{ps} = a_A \cdot a_B \quad (5.5)$$

5.3. Resultados e discussão

O banho de zinco é uma prática trivial dentro da galvanoplastia, usado no processo de zincagem e assim como outros metais pesados, efluente que os contenha não pode ser descartado sem um rigoroso tratamento com vista a reduzir sua carga no meio. Conforme mostrado na Figura 5.2, a ação exclusiva do polímero é muito limitada e diminui com a redução do grau de ionicidade. A poliacrilamida PAA77, de maior ionicidade, teve uma melhor eficiência, porém com uma remoção inferior a 40%.

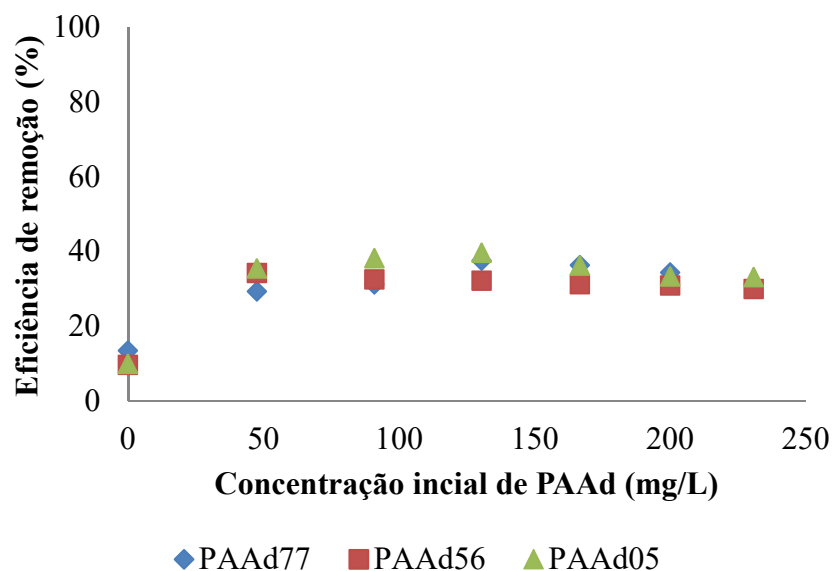
Figura 5.2 – Eficiência de remoção de Zn^{2+} usando poliacrilamida. Análise feita em $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH da solução igual 6,0.



Fonte: o autor

Agindo sem coadjuvante, a poliacrilamida de mais baixa ionicidade (PAAAd05) é pouco expressiva na remoção de Zn^{2+} . Porém, o percentual de remoção cresce e atinge seu valor máximo quando a poliacrilamida de maior ionicidade (PAAAd77) é usada, chegando ao máximo de 40% na eficiência de remoção.

Figura 5.3 – Eficiência de remoção de Zn^{2+} combinando CTAB e poliacrilamida. Análise feita a 25 °C e pH da solução igual a 6,0.



Fonte: o autor

A adição do CTAB contribuiu de maneira decisiva para que houvesse um incremento na eficiência. Nesse caso, a combinação PAAAd-CTAB permitiu uma convergência que chegou

próximo a 40% de eficiência para todos os tipos de poliacrilamida. O grande beneficiado por essa ação conjunta foi PAA05. Sua atuação isolada mostrou uma eficiência inferior a 10%, enquanto que atuando em parceria com tensoativo a mesma aproximou-se dos 40%. Assim é possível afirmar que a melhor eficiência de remoção foi alcançada quando se utilizou o CTAB com o polímero PAA05.

O leve declínio observado na região de alta concentração de polímero reflete uma estabilidade do sistema, provavelmente devido à saturação causada pelo excesso de poliacrilamida no meio.

5.4. Resultados

A Tabela 5.2 apresenta os valores médios da força iônica (I), do coeficiente de atividade (γ) e da atividade (a) de cada tipo de poliacrilamida.

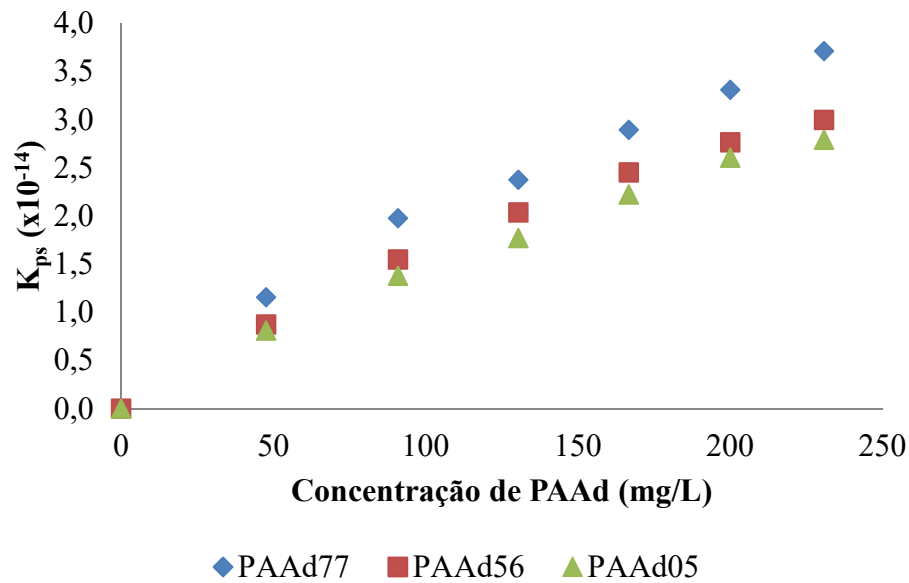
Tabela 5.2 – Parâmetros químicos para os componentes utilizados no processo de remoção do Zn^{2+} a partir de uma corrente aquosa

	I	$\gamma_{Zn(II)}$	γ_{PAAAd}	γ_{CTAB}	$a_{Zn(II)}$	a_{PAAAd}	a_{CTAB}
PAA077	0,0040	0,749	0,930	0,930	$6,98 \cdot 10^{-4}$	$9,39 \cdot 10^{-9}$	$3,90 \cdot 10^{-3}$
PAA056	0,0040	0,747	0,930	0,930	$7,14 \cdot 10^{-4}$	$7,40 \cdot 10^{-9}$	$3,95 \cdot 10^{-3}$
PAA005	0,0039	0,750	0,931	0,931	$6,81 \cdot 10^{-4}$	$7,22 \cdot 10^{-9}$	$3,90 \cdot 10^{-3}$

Fonte: o autor

A partir dos dados mostrados na Tabela 5.2 foi possível determinar o K_{ps} para o sólido formado como produto da interação entre a poliacrilamida e os íons de zinco. A Figura 5.4 relaciona os valores dos K_{ps} como função da concentração de cada tipo de poliacrilamida.

Figura 5.4 – Valores do K_{ps} para cada tipo de poliacrilamida



Fonte: o autor

O CTAB agiu no sentido de desestabilizar a região carregada do polímero, permitindo uma melhor aproximação dos cátions do metal. Os altos valores de K_{ps} registrados para o PAAAd77 mostram um meio ainda rico em sítios iônicos não reagidos, portanto, disponíveis a promover uma reação química. O oposto é observado para o PAAAd05 que, com uma quantidade menor de sítios iônicos, foi melhor aproveitado, além disso o precipitado por ele formado está mais fortemente ligado.

5.5. Conclusão

A poliacrilamida com agente floculante e/ou coagulante até pode ser usada para reduzir a carga de contaminante de um efluente aquoso. Porém, como pode ser visto aqui, sua ação é muito limitada. Caso ela seja a única a ser considerada, é melhor optar pela maior ionicidade, usada numa situação que se assemelhe a do estudo aqui apresentado. De fato, o CTAB proporcionou um incremento no percentual de remoção quando usado numa concentração molar que era o dobro da concentração de Zn^{2+} . Provavelmente, um aumento dessa concentração poderá elevar a eficiência na remoção mesmo que seja mantida constante a concentração da poliacrilamida. Destaque-se que o comportamento dos três tipos usados foi muito semelhante, mesmo assim o polímero que apresentou melhor eficiência de remoção do Zn^{2+} foi PAAAd05, que passou de uma eficiência menor que 10 para uma próxima a 40%.

O aumento observado na eficiência de remoção confirma a teoria de que a poliacrilamida pode precisar de um agente externo, no caso o CTAB, para impulsionar o seu poder de floculação/coagulação. É natural que o efluente que sai das instalações de produção de uma galvanica seja constituído por uma diversidade de metais com concentrações diferentes, assim, faz-se necessário equacionar bem a relação polímero/CTAB levando em consideração suas eventuais afinidades com cada íon.

Sabidamente a elevação do pH favorece a remoção de íons metálicos, geralmente, na forma de hidróxidos insolúveis. A intenção deste estudo, entretanto, foi avaliar a possibilidade do uso do CTAB numa parceria construtiva com a poliacrilamida de variado grau de ionicidade. Por isso, nem variações na temperatura do processo nem a adição de outro aditivo foi considerado. Ficando a influência de alguns desses, ou de ambos, a ser estudada numa ocasião posterior.

5.6. Referências

- ADHOUM, N., MONSER, L., BELLAKHAL, N., BELGAIED, J. E.. Treatment of electroplating wastewater containing Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cr(VI) by electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 112, n. 3, p. 207–213, 2004.
- AHN, C. K., KIM, Y. M., WOO, S. H., PARK, J. M.. Removal of cadmium using acid-treated activated carbon in the presence of nonionic and/or anionic surfactants. **Hydrometallurgy**, v. 99, n. 3–4, p. 209–213, 2009a.
- AHN, C. K., PARK, D., WOO, S. H., PARK, J. M.. Removal of cationic heavy metal from aqueous solution by activated carbon impregnated with anionic surfactants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2–3, p. 1130–1136, 2009b.
- AL-OTHMAN, Z. A.; ALI, R.; NAUSHAD, M. Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell : Adsorption kinetics , equilibrium and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 184, p. 238–247, 2012.
- ANIRUDHAN, T. S.; BRINGLE, C. D.; RADHAKRISHNAN, P. G. Heavy metal interactions with phosphatic clay : Kinetic and equilibrium studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 200–202, p. 149–157, 2012.
- DANTAS, T. C., OLIVEIRA, K. R., NETO, A. D., MOURA, M. C. P. A.. The use of microemulsions to remove chromium from industrial sludge. **Water Research**, v. 43, n. 5, p. 1464–1470, 2009.
- DANTAS, T. C., NETO, A. D., MOURA, M. C. P. A., NETO, E. B., FORTE, K. R., LEITE, R. H. L.. Heavy metals extraction by microemulsions. **Water Research**, v. 37, n. 11, p. 2709–2717, 2003.
- HADI, P., XU, M., NING, C., LIN, C. S. K., MCKAY, G.. A critical review on preparation, characterization and utilization of sludge-derived activated carbons for wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 895–906, 2015.
- HIRAIDE, M.; IWASAWA, J.; KAWAGUCHI, H. Collection of trace heavy metals complexed with ammonium pyrrolidinedithiocarbamate on surfactant-coated alumina sorbents. **Talanta**, v. 44, n. 2, p. 231–237, 1997.
- HUI, K. S.; CHAO, C. Y. H.; KOT, S. C. Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash. **Journal of Hazardous Materials**, v. 127, n. 1–3, p. 89–101, 2005.
- KARTHIKEYAN, T.; RAJGOPAL, S.; MIRANDA, L. R. Chromium (VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasilinesis sawdust activated carbon. v. 124, p. 192–199, 2005.
- KENNISH, M. J. Environmental threats and environmental future of estuaries. **Environmental Conservation**, v. 29, n. 1, p. 78–107, 2002.
- LEE, I.-H.; KUAN, Y.-C.; CHERN, J.-M. Equilibrium and kinetics of heavy metal ion exchange. **Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers**, v. 38, n. 1, p. 71–84, 2007.

MARTÍN-LARA, M. A., BLÁZQUEZ, G., TRUJILLO, M. C., PÉREZ, A. CALERO, M.. New treatment of real electroplating wastewater containing heavy metal ions by adsorption onto olive stone. **Journal of Cleaner Production**, v. 81, p. 120–129, 2014.

MAZUMDER, D.; GHOSH, D.; BANDYOPADHYAY, P. Treatment of Electroplating Wastewater by Adsorption Technique. **International journal of civil and environmental engineering**, v. 3, n. 2, p. 101–110, 2011.

MULLIGAN, C. N. Environmental applications for biosurfactants. **Environmental Pollution**, v. 133, n. 2, p. 183–198, 2005.

MULLIGAN, C. N.; YONG, R. N.; GIBBS, B. F. Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: A review. **Engineering Geology**, v. 60, n. 1–4, p. 371–380, 2001a.

MULLIGAN, C. N.; YONG, R. N.; GIBBS, B. F. Heavy metal removal from sediments by biosurfactants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 85, n. 1–2, p. 111–125, 2001b.

NADEEM, M., SHABBIR, M., ABDULLAH, M. A., SHAH, S. S., MCKAY, G.. Sorption of cadmium from aqueous solution by surfactant-modified carbon adsorbents. **Chemical Engineering Journal**, v. 148, n. 2–3, p. 365–370, 2009.

OZCAN, A. S. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper (II) ions onto seeds of Capsicum annum. v. 124, p. 200–208, 2005.

RENGARAJ, S.; YEON, K.-H.; MOON, S.-H. Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins. **Journal of Hazardous Materials**, v. 87, n. 1–3, p. 273–287, 2001.

ZHANG, X. Y., LIN, F. F., WONG, M. T., FENG, X. L., WANG, K.. Identification of soil heavy metal sources from anthropogenic activities and pollution assessment of Fuyang County, China. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 154, n. 1–4, p. 439–449, 2009.

CAPÍTULO 6

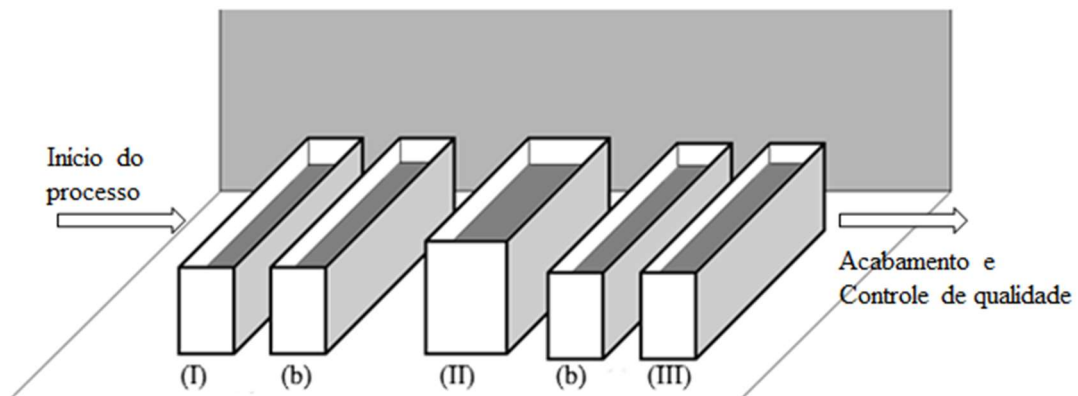
Remoção de Ni²⁺ e Cu²⁺ do efluente de uma indústria galvânica

6. Remoção de Ni^{2+} e Cu^{2+} do efluente de uma indústria galvânica

6.1. Introdução

A eletrodeposição metálica é o revestimento de superfícies diversas, materiais condutores ou não, que pode ser feito com o uso de um banho contendo íons do metal que se deseja ver impregnado por toda uma superfície. Essa cobertura tem como um dos principais objetivos oferecer proteção contra corrosão ou aumentar a vida útil da peça. O processo de eletrodeposição está baseado na realização de reações químicas não espontâneas: a redução de íons em solução ou vindos de uma fase sólida permitindo que os mesmos liguem-se fortemente à superfície, para isso um sobrepotencial de energia elétrica é utilizado. Até chegar a essa etapa, a peça passa por um conjunto sequenciado de tratamentos feitos em grandes cubas (Figura 6.1), percorrendo as etapas de pré-tratamento (I), de revestimento em si (II) e a de conversão da superfície (III), intercalados por lavagens (b) usadas para retirada de resíduos do tratamento anterior. Ao fim dessas fases, a peça segue para o controle de qualidade que atestará a eficiência do processo.

Figura 6.1 – Conjunto de banhos usados no processo de eletrodeposição

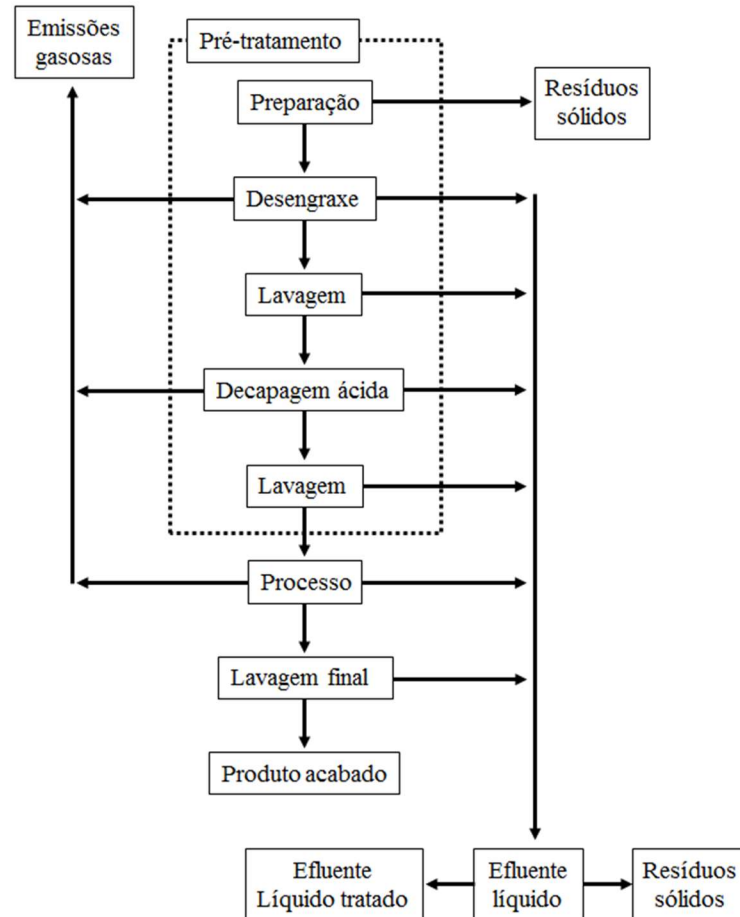


Fonte: o autor

Esse processo gera emissões gasosas e vapores algumas vezes tóxicos, pois os banhos são feitos em tanques sob aquecimento. Formam-se também muito resíduo sólido (borra ou lodo) (HADI *et al.*, 2015) e efluente líquido com uma alta concentração de metais pesados e compostos orgânicos usados para garantir o sucesso do processo (ÁLVAREZ-AYUSO; GARCÍA-SÁNCHEZ; QUEROL, 2003). Segundo a ABNT, os metais pesados são

classificados como resíduos de classe 1, para os quais o descarte precisa ser controlado. Apesar de um grande volume de água ser usado para o enxague da peça entre os banhos, o interesse maior está no volume que sai do tanque onde ocorre a eletrólise. Um fluxograma está genericamente representado na Figura 6.2.

Figura 6.2 – Fluxograma genérico de uma unidade de produção em uma galvanica



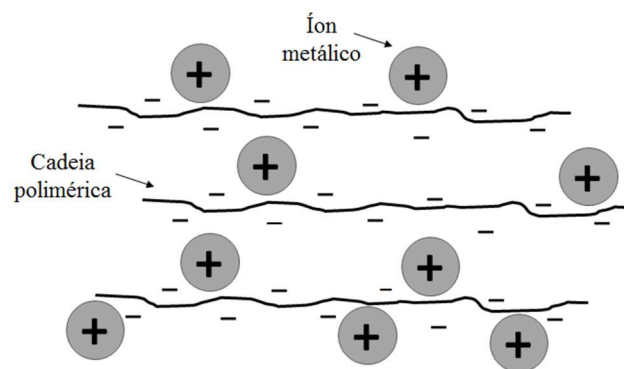
Fonte: o autor

Com uma grande variedade de aplicações, a linha de produção de uma galvanica é muito dinâmica, não havendo, por isso, uma uniformidade de seu efluente. Assim a concentração residual das espécies orgânicas e dos componentes inorgânicos pode variar ao longo do dia. Independente disso, todos precisarão de um tratamento rígido, às vezes próprio para a composição do banho que está em execução, pois, da quantidade inicial, de 30 a 40% do metal usado são de fato consumidos (OLIVIER; LINS; EDSON, 2007). Em uma galvanica é possível a ocorrência de um efluente crômico, cianídrico (vindo dentre outros dos banhos de cobre e zinco), gerais ácidos (contendo soluções decapantes e desoxidantes) e gerais alcalinos (do banho com desengraxantes).

O lodo galvânico, formado no decorrer do processo, apesar de ele reter bastante água é outra rica fonte de metais pesados que aparecem na forma de óxidos, hidróxido ou sais dos metais usados e também outros compostos oriundos dos banhos de limpeza e de neutralização (LEE; WANG; CHERN, 2005; VERMA; KHANDEGAR; SAROHA, 2013). Há também a ocorrência de compostos orgânicos como os complexos de cianetos e complexos clorados. Com tanta diversidade, esse lodo necessita de um tratamento diferenciado, pensando inclusive na recuperação e no reaproveitamento dos metais que o compõe, por exemplo, incorporando-o a suas ligas ou aproveitando-o em outros produtos tais como em pigmentos inorgânicos (CHEN *et al.*, 2015; HA; YEM; MAI, 2008; HAJJAJI; SEABRA; LABRINCHA, 2011).

Para o efluente descartado de uma indústria como as galvanicas, há tratamentos como a precipitação, a coagulação e a floculação (KURNIAWAN *et al.*, 2006). Segundo Adhoumet *al.* (2004) e Liet *al.* (2003) a precipitação química é uma das técnicas mais empregadas. Geralmente pela elevação do pH, ela promove a formação de hidróxidos insolúveis na forma de pequenos flocos que tendem a sedimentar (FU; WANG, 2011; KABDAŞLI *et al.*, 2009). O cuidado a ser tomado é com a faixa ideal na qual o trabalho é feito, pois fora dela é possível que ocorra o inverso, ou seja, a resolubilização do composto formado. O uso de polímeros como floculante está se consolidando. Nesse caso vê-se uma atração eletrostática em que as cargas positivas dos cátions metálicos são atraídas pelas cargas opostas presente ao longo da cadeia, como visto na Figura 6.3, o que forma a fase insolúvel. Daí ocorre a agregação desses flocos e sua consequente sedimentação (TAMBO; WATANABE, 1979). Há também a opção por materiais de origem orgânica, geralmente biopolímeros (YAN *et al.*, 2012) como a quitosana (CRINI, 2005; SHEN *et al.*, 2013).

Figura 6.3 – Formação de flocos de cátions metálicos usando polímero iônico



Fonte: o autor

Este trabalho propõe o uso da poliacrilamida, um polímero iônico com variado grau de ionicidade, no tratamento do efluente de uma indústria galvânica e, para fins de comparação, o mesmo processo será aplicado um efluente composto sintético com concentrações iguais de íons. Em ambos os casos o foco principal a remoção dos cátions Cu^{2+} e Ni^{2+} , pelos quais o efluente sintético é unicamente formado. Nenhum outro aditivo que fosse capaz de alterar as características físico-químicas dos efluentes foi usado. Assim, apenas a poliacrilamida se encarregará de promover a floculação e a coagulação dos íons. A existência de grupos funcionais eletricamente carregados, a exemplo da Figura 6.3, permite que ela seja usada com essa finalidade (KASGOZ; OZGUMUS; ORBAY, 2003).

6.2. Materiais e método

6.2.1. Materiais

Este trabalho foi realizado em duas etapas, ambas destinadas a verificar a remoção de Ni^{2+} e Cu^{2+} . Na primeira análise, um efluente sintético com concentrações definidas de Ni^{2+} e Cu^{2+} , na ordem de 100 mg/L para os dois íons foi testado. Para prepará-lo foram usados os sais hidratados: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Na segunda análise, o efluente real, chamado efluente geral, coletado diretamente da saída da linha de produção, sem que tenha sofrido nenhum tratamento, portanto com toda a carga dos demais contaminantes orgânicos e inorgânicos usados conforme a programação da produção. Observando a Figura 6.1, em uma planta industrial similar, esse efluente é o que é coletado na etapa II.

Segundo informações do fornecedor, o efluente real contém resíduos dos seguintes metais níquel, cobre, estrôncio, zinco etc., além de compostos orgânicos como abrillantadores, niveladores e umectantes (um tensoativo), além de ácidos como o H_2SO_4 e o HCl , todos em concentração que reflete a especificidade do processo que está a acontecer no momento da coleta.

Para atuar na remoção dos íons de níquel e cobre, a poliacrilamida(PAA_d) com diferentes graus de ionicidade foi usada como agente floculante dessas espécies. Os tipos usados estão apresentados na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 – Polímeros usados em todos os procedimentos experimentais

Polímero	Carga iônica (%)
PAAd77	77
PAAd56	56
PAAd45	45
PAAd34	24
PAAd10	10
PAAd05	5

Fonte: o autor

6.2.2. Metodologia

A metodologia usada foi a mesma apresentada no item 4.2.2. A mistura permanecia sob agitação por 15 minutos, tempo suficiente para promover a homogeneização do meio, apesar de cada tipo de poliacrilamida alterar a viscosidade do meio de forma distinta. Ao final desse tempo, ela estava bem incorporada. Em seguida, os flocos eram separados por filtração. A determinação da concentração residual de cada íon em solução foi obtida separadamente usando o espectrômetro de absorção atômica de chama, marca Varian AA240, no comprimento de onda adequado para cada metal.

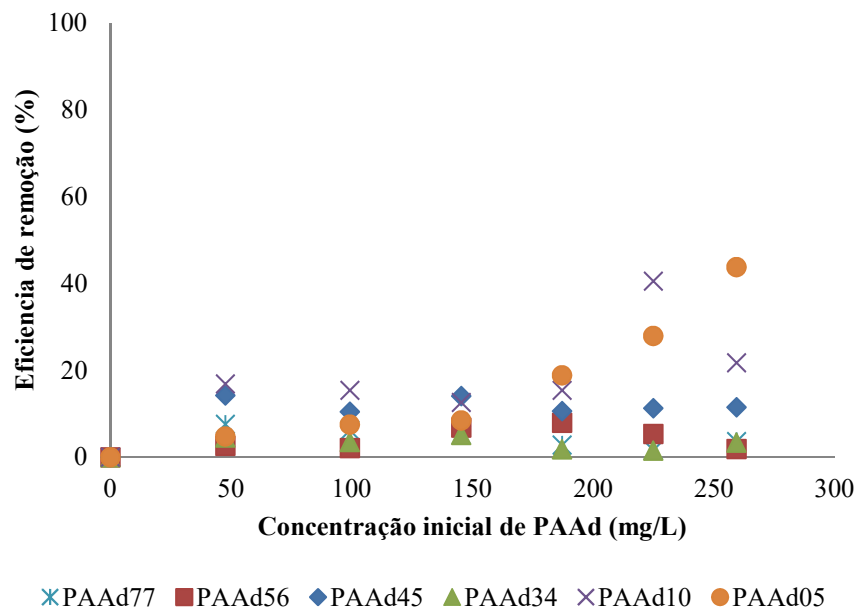
As condições de trabalho foram as mesmas para ambos os efluentes, nenhum outro aditivo ou variação de temperatura foi considerado. O primeiro passo foi a determinação da correta concentração de Ni^{2+} e Cu^{2+} dissolvidos no efluente real por meio de uma curva de calibração simples, com amostras do mesmo diluídas numa proporção conhecida. Essa etapa tornou-se fundamental para que fosse observada a faixa de trabalho no espectrômetro.

6.3. Resultados e discussão

O estudo comparativo entre o efluente real e o efluente sintético mostrou peculiaridades bem significativas. Sempre observando que o resultado é produto da melhor interação entre o polímero e cada espécie iônica.

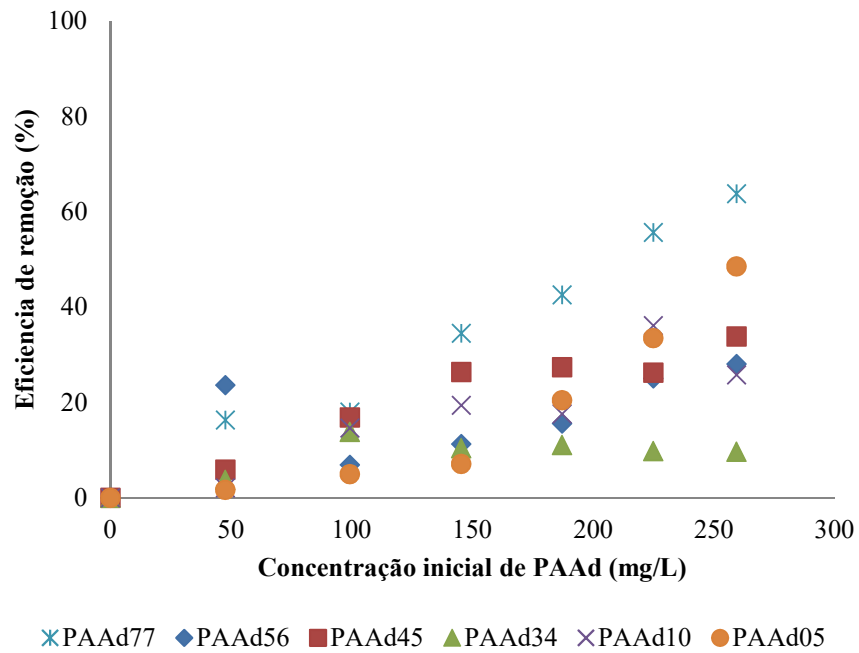
As Figuras 6.4 e 6.5 mostram a eficiência de remoção do Ni^{2+} e Cu^{2+} , respectivamente, a partir do **efluente sintético**, como função da concentração da ionicidade da poliacrilamida.

Figura 6.4 – Eficiências de remoção do Ni²⁺ a partir de um efluente sintético composto, em T= 25 °C e pH= 5,0.



Fonte: o autor

Figura 6.5 – Eficiências de remoção do Cu²⁺ a partir de um efluente sintético composto, em T= 25 °C e pH= 5,0.



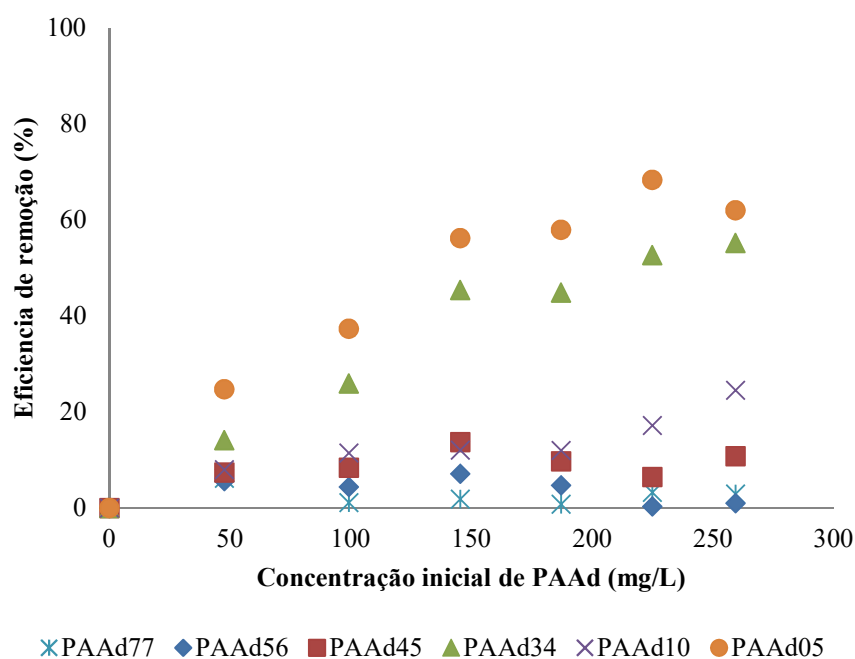
Fonte: o autor.

Conforme mostrado na Figura 6.4, a poliacrilamidação teve uma ação expressiva no tratamento do efluente sintético. Para a remoção de Ni^{2+} , os tipos com maior ionicidade foram os que apresentaram os mais fracos desempenhos, todos com uma eficiência média inferior a 10%. Em contraposição está o polímero com menor ionicidade (o PAA05) apresentou um razoável desempenho, com eficiência média próxima a 20%.

Ainda com relação ao efluente sintético, para a remoção do Cu^{2+} , na Figura 6.5, observa-se uma ligeira melhora na eficiência de remoção, ficando a média em 20%, com destaque para o de maior ionicidade (PAA077), cuja eficiência média superou 35%. Neste caso, os de menores ionicidade (PAA10 e PAA05) ficaram um pouco abaixo da média.

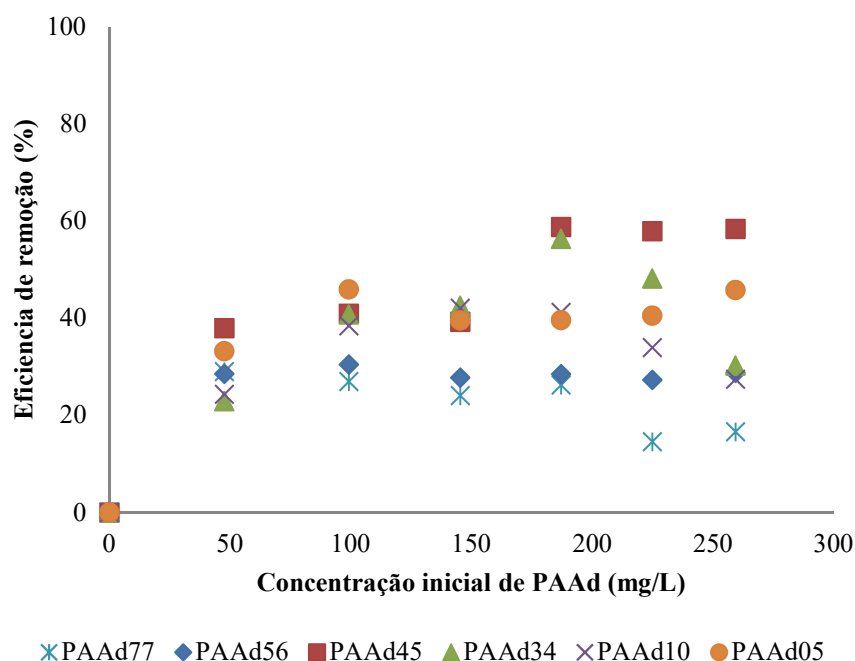
A Figura 6.6 mostra a eficiência de remoção do Ni^{2+} e Cu^{2+} , respectivamente, a partir do **efluente real** como função da ionicidade da poliacrilamida.

Figura 6.6 – Eficiências de remoção do Ni^{2+} feita a partir de um efluente real em $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{pH} = 5,0$.



Fonte: o autor

Figura 6.7 – Eficiências de remoção do Cu^{2+} feita a partir de um efluente real em $T= 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{pH}= 5,0$.



Fonte: o autor.

A análise inicial para que sejam conhecidas as concentrações dos íons que serão avaliados ao final mostrou um efluente real com concentrações de Ni^{2+} e Cu^{2+} próximas a 140 e 18 mg/L, respectivamente. Os outros contaminantes inorgânicos que geralmente também integram um efluente como esse não foram considerados na análise, assim o teor deles na amostra não foi quantificado.

Para o efluente real, ou efluente geral, a análise do Ni^{2+} (Figura 6.6) mostra que os tipos com maior carga iônica tiveram um desempenho semelhante ao observado no efluente sintético, ficando com uma eficiência na média de 10%. Novamente o destaque-se o PAAAd05, cuja eficiência superou 50%.

A Figura 6.7, referente à eficiência de remoção do cobre, mostra um visível aumento na média da eficiência de remoção do metal, entretanto, curiosamente, o PAAAd77 teve sua ação reduzida enquanto os de média e baixa ionicidades (PAAAd45, PAAAd10 e PAAAd05) foram os que mais favoreceram.

Erdem; Karapinar e Donat (2004) usaram zeólita natural na remoção de Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Mn^{2+} . Neste caso apenas a variação de concentração inicial do adsorvente foi analisada. Os

maiores percentuais de remoção foram de 66% para o Cu^{2+} , 77% para Co^{2+} , 45% para o Zn^{2+} e 19% para o Mn^{2+} .

Bratskaya *et al.* (2009) em um trabalho em coluna, variando o pH de 7,5 a 9,0 para remover Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , obtiveram uma eficiência de remoção que chegou a 95% da carga inicial dos íons.

Yanet *et al.* (2012) variaram o pH de 3,0 a 6,0 e a concentração inicial de quitosana para remover Cu^{2+} . Nesse caso, a máxima capacidade de adsorção foi de 174 mg/g em pH= 5,5.

Al-Othman, Ali e Naushad(2012)usaram carvão ativado na remoção do Cr^{6+} na qual foram analisados a ação do pH, do tempo de contato, da temperatura e da variação da concentração inicial do adsorvente. Os valores da remoção apresentados surpreendem, pois o maior percentual de remoção, próximo a 40%, foi observado no menor valor de pH (pH= 2,0) ao se atingir o equilíbrio em 20 horas.

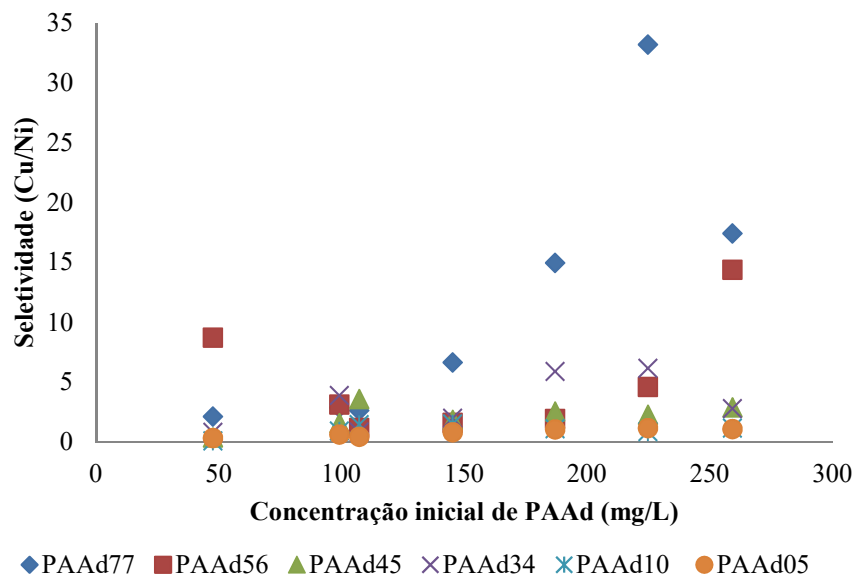
Matlock, Howerton e Atwood(2002)usaram um coagulante comercial (MetX) na remoção de vários elementos como o alumínio, o antimônio, o arsênio, o bário eo cromo em pH= 4,5. Nesse tratamento foi obtido uma remoção maior que 92%.

É comum que alguma substância tenha afinidade por outra em detrimento de uma terceira. Isso acontece devido a fatores como tamanho da molécula, carga iônica, polaridade etc. Como trabalhou-se com um efluente composto, era de se esperar que cada tipo de poliacrilamida tivesse mais afinidade por uma das espécies, sendo, portanto, seletiva. Por isso foi determinada a seletividade do cobre (A) em relação ao níquel (B) (S_{AB}) para os tipos de poliacrilamida usados, tanto no efluente sintético como no real. Essa seletividade foi calculada usando a Equação 6.1.

$$S_{AB} = \frac{X_A / X_B}{Y_A / Y_B} \quad \rightarrow \quad S_{\text{Cu}/\text{Ni}} = \frac{X_{\text{Cu}} / X_{\text{Ni}}}{Y_{\text{Cu}} / Y_{\text{Ni}}} \quad (6.1)$$

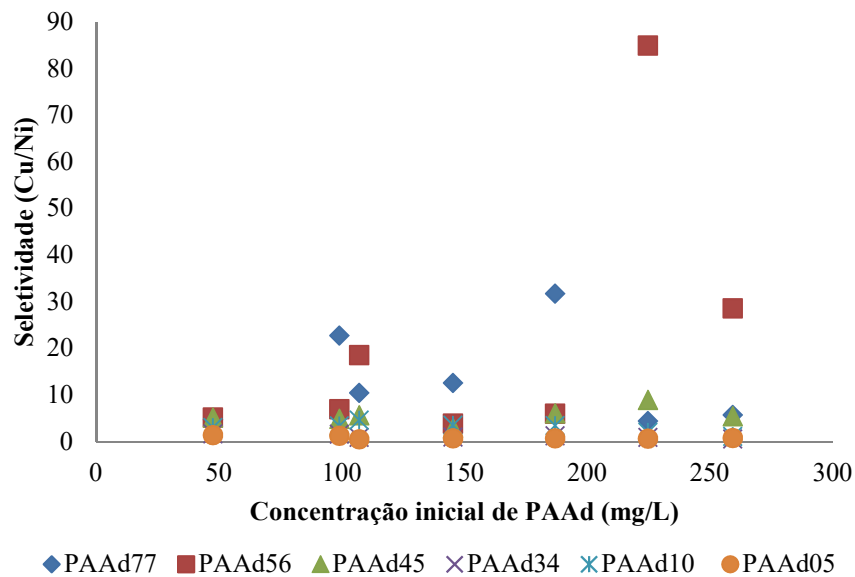
Sendo X_i a fração molar de i removida e Y_i a fração molar em solução. A Figura 6.8 mostra a seletividade do cobre em relação aoníquel, para o **efluente sintético** e para o **efluente real**(Figura 6.9) em diferentes concentrações iniciais de poliacrilamida.

Figura 6.8 – Seletividade da poliacrilamida do cobre em relação ao níquel em um efluente sintético em T= 25 °C e pH= 5,0.



Fonte: o autor.

Figura 6.9 – Seletividade da poliacrilamida do cobre em relação ao níquel em um efluente real em T= 25 °C e pH= 5,0.



Fonte: o autor.

Conforme mostra a Figura 6.8, quando o procedimento experimental é aplicado ao efluente sintético, o resultado da seletividade – que faz uma relação entre os valores da

eficiência de remoção do cobre e os do níquel – são superiores à unidade. A tendência observada foi que os valores médio da seletividade ficaram entre 2 e 5. Vale destacar que nesse caso, os maiores valores foram obtidos ao ser usado o PAA_{d77} na concentração de 225 mg/L quando o valor da seletividade ficou próximo a 35. Enquanto o PAA_{d05} teve um baixo desempenho com valores inferiores à unidade.

No trabalho com o efluente real, Figura 6.9, o comportamento foi semelhante, porém a tendência observada é que esses valores fiquem entre 6 e 10. Os maiores valores foram obtidos ao ser usado o PAA_{d56} na concentração de 225 mg/L quando o valor da seletividade foi de 85. Em contraposição, novamente o PAA_{d05} mostrou os valores menos expressivo, inferiores à unidade.

6.4. Conclusão

De modo geral, sempre há de se esperar que os polímeros de maior carga iônica tenham um melhor desempenho na remoção de cátions devido à maior presença de sítios carregados na cadeia. Porém, para a poliacrilamida esse comportamento não é totalmente observado. Isso talvez se deva a atração, ou a falta dela, entre as espécies que permitiria a formação de um floco e a consequente decantação, ou separação por filtração.

Quando se compara a remoção do cobre em relação à do níquel no efluente sintético, meio em que ambos estão presentes em mesma concentração inicial, o primeiro interage melhor com o polímero de maior ionicidade (PAA_{d77}), para o níquel, como visto, nenhum deles é muito expressivo, pois a média não ultrapassou os 10% de eficiência.

No efluente real, a presença de agentes comumente usados no processo de galvanoplastia pode ter auxiliado a formação dos flocos e como consequência há uma potencialização na redução da concentração de íons no meio.

Os cálculos de seletividade revelam que a poliacrilamida tem uma preferência pelos íons cobre em comparação ao níquel, pois ao serem relacionados os valores da eficiência de remoção de ambos observa-se que, no efluente real a seletividade aproxima-se de 10 e de 5 no efluente sintético, isso significa que a eficiência de remoção do cobre chega a ser 10 ou 5 vezes maior que a do níquel, sendo o PAA_{d56} (primeiro ensaio) e PAA_{d77} (no segundo ensaio) com os melhores desempenho, opondo-se ao PAA_{d05}.

6.5. Referências

- ADHOUM, N., MONSER, L., BELLAKHAL, N., BELGAIED, J. E.. Treatment of electroplating wastewater containing Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cr(VI) by electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 112, n. 3, p. 207–213, 2004.
- AL-OTHMAN, Z. A.; ALI, R.; NAUSHAD, M. Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell : Adsorption kinetics , equilibrium and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 184, p. 238–247, 2012.
- ÁLVAREZ-AYUSO, E.; GARCÍA-SÁNCHEZ, A.; QUEROL, X. Purification of metal electroplating waste waters using zeolites. **Water Research**, v. 37, n. 20, p. 4855–4862, 2003.
- BRATSKAYA, S.Yu; PESTOV, A.V.; YATLUK, Yu.G.; AVRAMENKO, V.A. Heavy metals removal by flocculation/precipitation using N-(2-carboxyethyl)chitosans. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 339, n. 1–3, p. 140–144, 2009.
- CHEN, Zhongtao; DU, Yi; LI, Zhongfu; SUN, Dandan; ZHU, Chaofeng. Synthesis of black pigments containing chromium from leather sludge. **Ceramics International**, v. 41, p. 9455–9460, 2015.
- CRINI, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. **Progress in Polymer Science**, v. 30, n. 1, p. 38–70, 2005.
- ERDEM, E.; KARAPINAR, N.; DONAT, R. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 280, n. 2, p. 309–314, 2004.
- FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters : A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p. 407–418, 2011.
- HA, N. T.; YEM, T.; MAI, V. T. Study on reuse of heavy metal rich sludge in ceramic pigment and construction material production. **VNU Journal of Science, Natural Sciences and Technology**, v. 24, p. 280–286, 2008.
- HADI, P., XU, M., NING, C., LIN, C. S. K., MCKAY, G.. A critical review on preparation, characterization and utilization of sludge-derived activated carbons for wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 895–906, 2015.
- HAJJAJI, W.; SEABRA, M. P.; LABRINCHA, J. A. Evaluation of metal-ions containing sludges in the preparation of black inorganic pigments. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 2–3, p. 619–625, 2011.
- KABDAŞLI, I., ARSLAN, T., ÖLMEZ-HANCI, T., ARSLAN-ALATON, I., TÜNAY, O.. Complexing agent and heavy metal removals from metal plating effluent by electrocoagulation with stainless steel electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, n. 1–3, p. 838–845, 2009.
- KASGOZ, H.; OZGUMUS, S.; ORBAY, M. Modified polyacrylamide hydrogels and their application in removal of heavy metal ions. **Polymer**, v. 44, n. 6, p. 1785–1793, 2003.
- KURNIAWAN, T. A., CHAN, G. Y., LO, W. H., BABEL, S.. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. **Chemical Engineering Journal**, v. 118, n. 1–2, p. 83–98, 2006.

LEE, I.-H.; WANG, Y.; CHERN, J. Extraction kinetics of heavy metal-containing sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 123, n. January, p. 112–119, 2005.

LI, Y., ZENG, X., LIU, Y., YAN, S., HU, Z., NI, Y.. Study on the treatment of copper-electroplating wastewater by chemical trapping and flocculation. **Separation and Purification Technology**, v. 31, n. 1, p. 91–95, 2003.

MARDER, L.; BERNARDES, A. M.; FERREIRA, J. Z. Cadmium electroplating wastewater treatment using a laboratory-scale electro dialysis system. v. 37, p. 247–255, 2004.

MATLOCK, M. M.; HOWERTON, B. S.; ATWOOD, D. A. Chemical precipitation of heavy metals from acid mine drainage. **Water Research**, v. 36, p. 4757–4764, 2002.

OLIVIER, S.; LINS, V.; EDSON, J. EMPREGO DE PLANEJAMENTO FATORIAL NO DESENVOLVIMENTO DE UMA METODOLOGIA PARA EXTRAÇÃO DE ZINCO DE RESÍDUOS GALVÂNICOS Samantha Olivier*, Valdinete Lins da Silva e Maurício da Motta. v. 30, n. 7, p. 1750–1753, 2007.

SHEN, C., WANG, Y., XU, J., LUO, G.. Chitosan supported on porous glass beads as a new green adsorbent for heavy metal recovery. **Chemical Engineering Journal**, v. 229, p. 217–224, 2013.

TAMBO, N.; WATANABE, Y. Physical aspect of flocculation process-I: Fundamental treatise. **Water Research**, v. 13, n. 5, p. 429–439, 1979.

VERMA, S. K.; KHANDEGAR, V.; SAROHA, A. K. Removal of Chromium from Electroplating Industry Effluent Using Electrocoagulation. **Journal of Hazardous, Toxic and Radioactive Waste**, v. 17, n. 2, p. 146–152, 2013.

YAN, H., YANG, L., YANG, Z., YANG, H., LI, A., CHENG, R.. Preparation of chitosan/poly(acrylic acid) magnetic composite microspheres and applications in the removal of copper(II) ions from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 229–230, p. 371–380, 2012.

CAPÍTULO 7

Uso da poliacrilamida na inibição da formação de carbonato de cálcio

7. Uso da poliacrilamida na inibição da formação de carbonato de cálcio

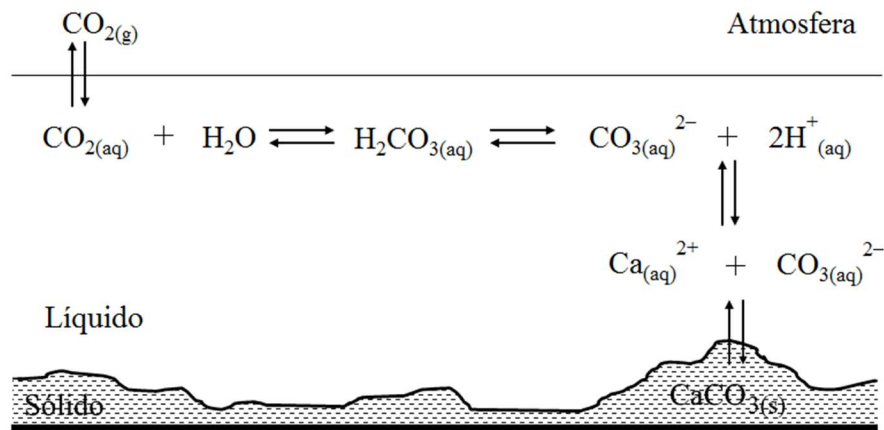
7.1. Introdução

A água é um componente fundamental de incontáveis processos industriais, seja como integrante do produto ou como um importante auxiliar na linha de produção atuando, entre outras aplicações, para manter sempre limpo o ambiente de trabalho. É normal que a água recebida, mesmo vinda da rede pública de distribuição e que, portanto, passou por sistema de tratamento, contenha em solução íons como Na^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} , dependendo de sua origem, que em baixa concentração não despertam grande preocupação. A Portaria nº.2.914/2011 do Ministério da Saúde estabelece, dentre outros, o limite máximo de 500 mg/L de dureza total (CaCO_3) na água potável (Ministério da Saúde, 2011). Visivelmente não é possível identificar a alta concentração de cálcio na água, a não ser pelo sabor diferenciado. O excesso desses íons em solução forma a conhecida “água dura” que é facilmente detectado ao se lavar as mãos, quando os cátions de cálcio reagem com o sabão criando compostos de baixa solubilidade e diminuindo a formação de espuma.

Outra importante aplicação da água na indústria é a geração de vapor em equipamentos como caldeiras para ser usado como fonte de aquecimento. Nesse caso, quando há uma concentração elevada de íons Ca^{2+} , a simples variação de temperatura poderá provocar a suaprecipitação, principalmente na forma de carbonato de cálcio (CaCO_3), um sólido amorfo (BRECEVIC; NIELSEN, 1989), que adere fortemente às paredes internas de uma tubulação tornando-se um poderoso fator de risco (AMJAD, 1988). O carbonato produzido apresenta-se na maioria das vezes, a depender da temperatura, na forma de calcita por ser a configuração química mais estável (OGINO; SUZUKI; SAWADA, 1987).

A Figura 7.1 mostra o mecanismo como a incrustação pode acontecer. O CO_2 dissolvido pode estar presente numa corrente aquosa ou ser capturado da atmosfera. Sua reação com a água forma o ácido carbônico, que ionizado, torna-se o par perfeito para juntar-se aos íons Ca^{2+} .

Figura 7.1 – Mecanismo de formação do carbonato de cálcio



Fonte: o autor

Os depósitos de calcário (CaCO_3) são geralmente brancos e têm uma superfície irregular que os torna um ambiente perfeito para abrigar micro-organismos não desejáveis, potenciais fonte de contaminação.

A formação de incrustação ocorre de forma silenciosa e ao longo do tempo de uso, até que uma situação perigosa seja notada. É comum que elas se formem, nas tubulações, em pontos como as conexões, joelhos, válvulas etc. nos quais ocorra uma queda na pressão, o que libera CO_2 e desloca o equilíbrio $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$.

É comum relacionarmos o aumento da temperatura de um meio com um aumento na solubilidade da maioria dos solutos. Entretanto, para substâncias geradoras de íons Ca^{2+} observa-se um desvio desse comportamento. Assim, para elas, o aumento da temperatura promove uma redução na solubilidade, o que leva a formação de um precipitado (AMJAD, 1988; CHOI; YOU; KIM, 2002). Para Rolfe (1966), até 80°C , predomina a formação de carbonato de cálcio. Nesse caso, inicialmente as espécies catiônicas e aniônicas reagem e formam micropartículas sólidas dispersas, as quais passam então a formar microagregados e logo se tem o surgimento de centros de nucleação, dando início a cristalização (DRELA; FALEWICZ; KUCZKOWSKA, 1998). Os microcristais maiores aglomeram-se e aderem-se à superfície em mono ou múltiplas camadas, a depender do estágio de formação e concentração dos reagentes.

Depósitos de cálcio e outros sais que ficam aderidos às paredes das tubulações, podem levar a grandes perdas econômicas (KETRANE *et al.*, 2009), pois caso não sejam retirados com sucesso, tubos, equipamentos ou parte deles precisarão ser trocados a fim de preservá-los de um prejuízo maior, o que implicará na parada temporária das atividades (TANG *et al.*, 2008). Uma vez detectado o estado avançado dos agregados, o tratamento não é fácil e, certamente,

ocasionará o cumprimento de despesa não prevista. Por isso, toda água usada na alimentação de caldeiras, por exemplo, deve obrigatoriamente passar por um cuidadoso tratamento que a deixe livre desses íons. Uma das técnicas mais usadas para isso é a troca iônica feita por uma resina sintética. Entretanto, ela tem limitações, quando a água com uma grande concentração de íons pode não ser eficientemente tratada, pois há o risco de saturação rápida da resina.

A falta de uma manutenção periódica que garanta a limpeza total das incrustações poderá promover o acúmulo dessas placas de cálcio, o que levará a um estreitamento da área interna da tubulação por onde passa um fluido, a uma perda da eficiência de troca térmica ou ainda ser um ponto de corrosão (SANDER *et al.*, 1996) do tipo pite (ou *pitting*). O qual é um tipo de corrosão localizada, que se desenvolve embaixo da incrustação e é caracterizada por ser uma pequena cavidade que se prolonga transversalmente pela parede da tubulação e pode levar a perfuração no local. Assim, tanto nos casos de redução da área de passagem do fluido quanto na existência de corrosão, um aumento na pressão do fluido torna essa região um ponto frágil, passivo de provocar um grave acidente.

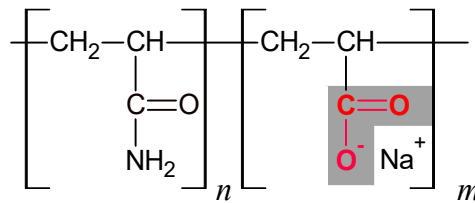
Algumas técnicas tais como osmose reversa, evaporação e a troca iônica são frequentemente usadas para reduzir a salinidade da água (KABAY *et al.*, 2002). No caso dos depósitos de carbonatos de cálcio ou de hidróxido de magnésio a acidificação ($\text{pH} < 7,5$) resolve facilmente o problema, entretanto essa modificação química aumenta muito a possibilidade do surgimento de corrosão (GILL, 1999).

O controle químico do crescimento e da aglomeração das partículas sólidas impede significativamente a formação de depósitos de cálcio em equipamento industriais, para isso os aditivos ou inibidores dessas placas são amplamente usados (HASSON; SIDORENKO; SEMIAT, 2010). O mercado dispõe de uma ampla diversidade de inibidores caracterizados principalmente por serem fosfonatados e carboxilados. A interrupção da formação de incrustação ocorre quando um inibidor impede o crescimento e a formação da rede cristalina ou quando há o bloqueio dos locais de aglomeração desses cristais, de modo que a formação da camada aderente fica impedida de ser feita (YANG *et al.*, 2001). Dentre as qualidades requeridas para que um aditivo seja usado como inibidor, estão a estabilidade térmica e sua integridade quando for necessário o seu uso em um meio ácido ou básico.

Este trabalho propõe o uso da poliacrilamida aniônica para auxiliar na redução de íons Ca^{2+} e inibir sua precipitação em diferentes temperaturas. Como pode ser visto na Figura 7.2, o monômero da poliacrilamida mostra o grupo carboxil, em destaque, muito lembrado dentre as

substâncias passíveis de serem usadas como inibidores (McCARTENEY, E.R.;ALEXANDER, 1958).

Figura 7.2 – Monômero da poliacrilamida



Fonte: o autor.

Esses inibidores podem agir como quelantes que sequestram as espécies catiônicas formando complexos e evitando sua reação com outros íons.

7.2. Materiais e método

7.2.1. Materiais

Foi usado hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) numa concentração de cerca de 800 mg/L, completamente solubilizado. Mesmo assim, essa solução foi filtrada antes do início do ensaio para retirar qualquer partícula dispersa que posteriormente pudesse comprometer a análise. O aumento e a estabilidade da temperatura foram conseguidos por meio de um banho termostático. E provetas de vidro comum foram usadas para receber as amostras.

A poliacrilamida aniônica (PAA_d) é um polímero que pode ser usado no tratamento de água para diversas finalidades. De modo geral, ela tem boa solubilidade e também manteve, aparentemente, sua estabilidade nas temperaturas analisadas. Foram usados neste estudo três diferentes tipos de poliacrilamidaproduzidos pelo grupo empresarial SNF Floerger, como pode ser visto na Tabela 7.1. A intenção é relacionar o grau de ionicidade e a eficiência do processo.

Tabela 7.1 – Polímeros usados em todos os procedimentos experimentais

Poliacrilamida	Grau de ionicidade (%)
PAA _d 77	77
PAA _d 56	56

PAA05	5
-------	---

Fonte: o autor

Conforme mostrado na tabela 7.1, buscou-se varrer uma ampla faixa de ionicidade, por isso foram escolhidos polímeros com alta (77%), média (56%) e baixa (5%) ionicidade. Por se tratar de um produto comercial, esses valores percentuais são determinados pelo fabricante.

7.2.2. Metodologia

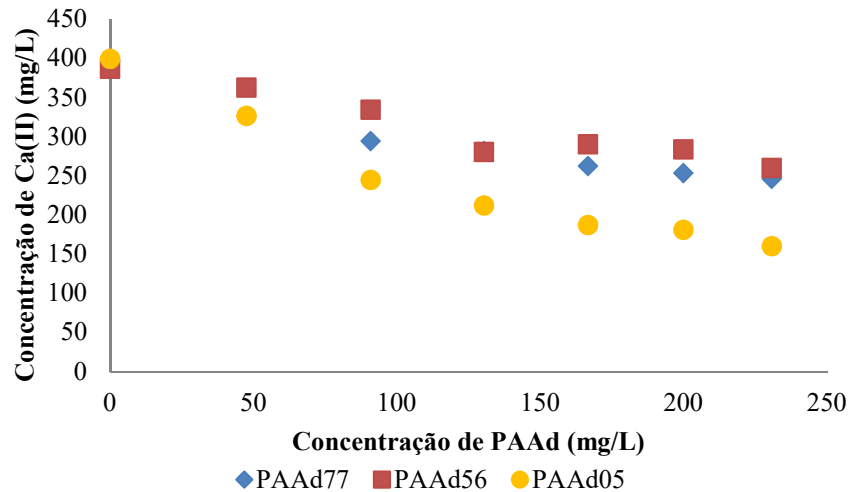
Uma vez definida a temperatura, as soluções de Ca^{2+} e poliacrilamidas eram misturadas na proveta e levadas ao banho. Aguardava-se até que o equilíbrio térmico entre o meio e a água do banho fosse atingido, a partir do qual começava-se a contar o tempo de reação, que era de 20 minutos.

A determinação da concentração residual de íons Ca^{2+} em solução, foi realizada usando a espectrometria de absorção atômica de chama da marca Variane modelo AA240, no comprimento de onda adequado.

7.3. Resultados e discussão

Inicialmente foi testada a ação exclusiva dos três polímeros, a 25 °C, como mostrado na Figura 7.3.

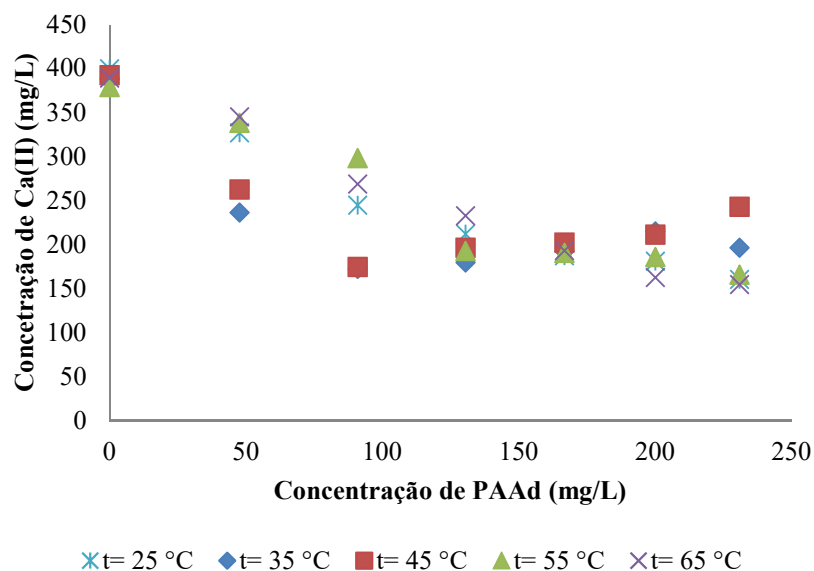
Figura 7.3 – Concentração de íons Ca^{2+} em função da concentração inicial de poliacrilamida, $T= 25\text{ °C}$



Fonte: o autor.

Como visto na Figura 7.3, os polímeros PAAAd77e PAAAd56 mostram comportamento semelhante na remoção de íons Ca^{2+} . Em seguida, a partir dos dados de eficiência desse trio, optou-se por aquele que mostrou melhor eficiência na remoção de Ca^{2+} . No caso, o estudo prosseguiu usando apenas o PAAAd05. O resultado é apresentado na Figura 7.4.

Figura 7.4 – Concentração de íons Ca^{2+} em função da concentração de PAAAd05, tendo a temperaturas como parâmetro



Fonte: autor.

A Figura 7.4 mostra que o PAA05, numa concentração acima de 150 mg/L, tem uma tendência de estabilidade independente da temperatura em que é feita a análise sendo observada uma eficiência de remoção em torno de 50% em relação à concentração inicial de íons Ca^{2+} .

Juang; Lin e Wang(2003) usaram um sistema de leito fixo para remover Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} e Sr^{2+} em diferentes pH. Ao ser atingido o tempo de equilíbrio (1 hora) trabalhando em $\text{pH}= 5,0$, o Sr^{2+} foi completamente removido, enquanto para o Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} a remoção chegou a 80%,

Rivaset *al.* (2010) usaram a resina P(AAm-Co-MA) para remover Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} e Cr^{3+} em diferentes valores de pH (1,0 a 5,0), de temperatura e de tempo de contato. A remoção em $\text{pH}= 5,0$, chegou a 91% da concentração inicial dos íons.

7.3.1. Análise da solubilidade do Ca^{2+}

A análise espectrométrica determinou a concentração (em mg/L) de Ca^{2+} em solução. Sabendo-se que a ionização do hidróxido de cálcio em água (Equação 7.1) fornece.



A presença de Ca^{2+} é uma das condições para formação de carbonato de cálcio uma vez que o sistema está aberto para a atmosfera. O sólido formado, o carbonato de cálcio, poderá sofrer ionização como mostrado na Equação 7.2.



É possível relacionar a ionização de um sal pouco solúvel com um parâmetro de equilíbrio conhecido como Produto de Solubilidade ou Constante do Produto de Solubilidade (K_{ps}). Para o carbonato de cálcio, o mesmo pode ser calculado como mostrado na Equação 7.3.

$$K_{ps} = [\text{Ca}_{(aq)}^{2+}][\text{CO}_{3(aq)}^{2-}] \quad (7.3)$$

Como a solubilidade molar (S) expressa a concentração molar da espécie presente na solução e sabendo-se que para o carbonato de cálcio as concentrações das espécies iônicas são iguais, conforme mostra a Equação 7.2. É possível, então, reescrever essa equação com base na solubilidade, como visto na Equação 7.4.



Assim o K_{ps} pode estar relacionado com a solubilidade molar (S) das espécies substituindo a equação 7.4 na 7.3, com isso tem-se um resultado bem simplificado visto na Equação 7.5:

$$K_{ps} = [S][S] = [S]^2 \quad (7.5)$$

Com os valores Ca^{2+} são conhecidos, pois foram indicados na análise espectrométrica, determinaram-se os K_{ps} para as diferentes temperaturas, nas condições em que o polímero foi usado ou não, como mostrado na Tabela 7.2.

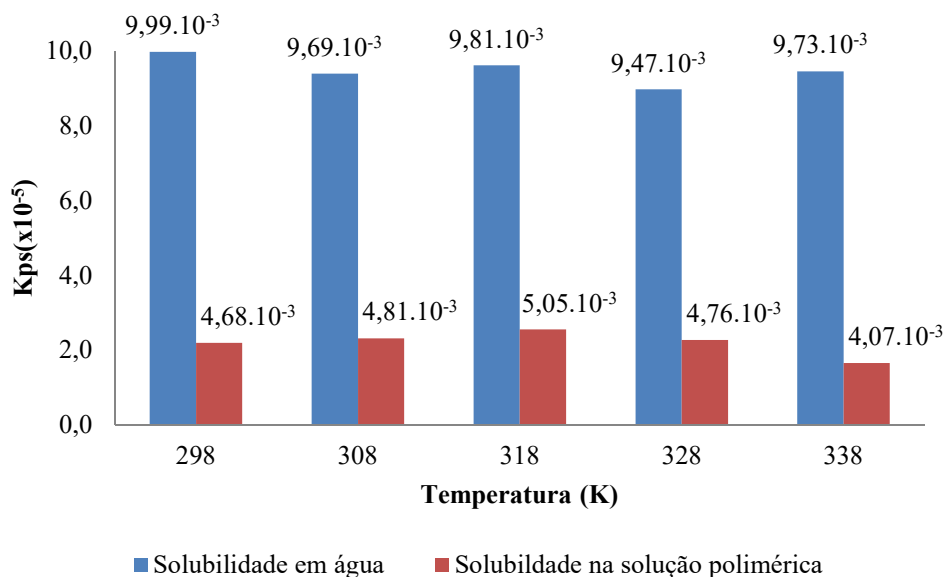
Tabela 7.2 – Valores do K_{ps} obtidos em meio aquoso e em solução aditivada com PAA05 em diferentes temperaturas

Temperatura (K)	Solubilidade em água		Solubilidade em solução polimérica de poliacrilamida	
	$[Ca^{2+}]$	K_{ps}	$[Ca^{2+}]$	K_{ps}
298	$9,99.10^{-3}$	$9,98.10^{-5}$	$4,68.10^{-3}$	$2,19.10^{-5}$
308	$9,96.10^{-3}$	$9,40.10^{-5}$	$4,82.10^{-3}$	$2,31.10^{-5}$
318	$9,81.10^{-3}$	$9,62.10^{-5}$	$5,05.10^{-3}$	$2,55.10^{-5}$
328	$9,47.10^{-3}$	$8,98.10^{-5}$	$4,76.10^{-3}$	$2,27.10^{-5}$
338	$9,73.10^{-3}$	$9,46.10^{-5}$	$4,07.10^{-3}$	$1,65.10^{-5}$

Fonte: o autor

Esses valores de K_{ps} mostrados na Tabela 7.2 estão expressos de forma mais detalhada na Figura 7.5.

Figura 7.5 – Representação dos valores do K_{ps} obtidos em meio aquoso e em solução aditivada com PAA05 em diferentes temperaturas, acompanhados das concentrações de Ca^{2+} em cada situação



Fonte: o autor.

Os valores de K_{ps} para a solução pura mostram um meio instável com elevada quantidade de íons, portanto, propício à formação de um precipitado sólido. O grupo funcional da poliacrilamida não apenas reduziu (Figura 7.3) mas manteve a estabilidade do meio (WANG; LI; LI, 2009), pois impediu uma redução dos íons Ca^{2+} , mesmo com a elevação da temperatura (Figura 7.4)

A espontaneidade de uma reação pode ser identificada ao se determinar a variação da energia livre de Gibbs (ΔG), relacionando-a com o K_{ps} , conforme Equação 7.6.

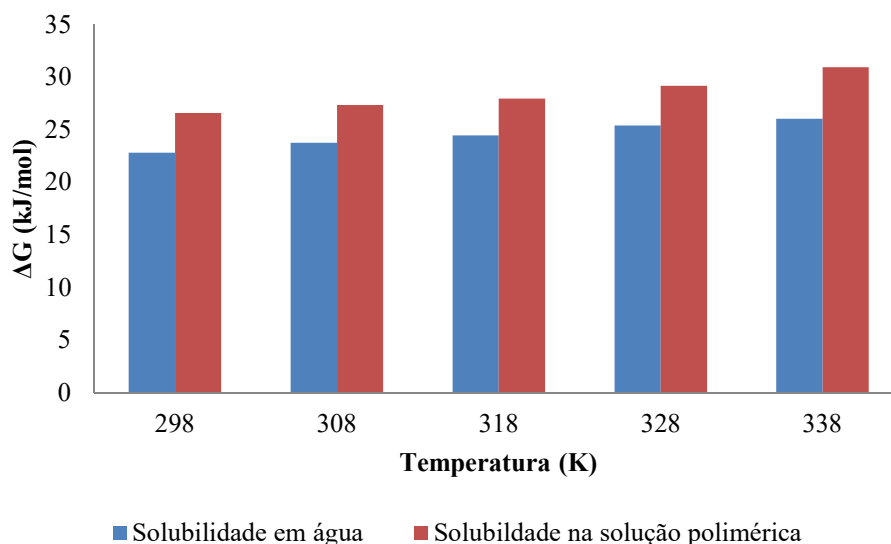
$$\Delta G = -RT \ln K_{ps} \quad (7.6)$$

A energia livre de Gibbs está ligada a variação de outras duas propriedades importantes da termodinâmica, a entalpia (ΔH) e a entropia (ΔS), por meio da Equação 7.7.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (7.7)$$

A Figura 7.3 mostra os valores de ΔG para as duas situações em função da temperatura com parâmetro.

Figura 7.6 – Valores de ΔG em meio aquoso e em solução aditivada com PAA05 em diferentes temperaturas



Fonte: o autor.

Para Atkins e Jones(2006), os valores de ΔH e ΔS têm uma variação pouco expressiva para uma faixa de temperatura como a estudada neste trabalho. Assim, usando a Equação 7.7 é possível determinar os valores dessas propriedades. Os resultados estão expostos na Tabela 7.4, a qual mostra os valores da variação de energia de Gibbs para cada K_{ps} em determinada temperatura, da variação de entalpia e da variação de entropia para o processo.

Tabela 7.3 – Parâmetros termodinâmicos do processo

Temperatura (°C)	Solubilidade em água			Solubilidade em solução polimérica		
	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol)
25	22,82			26,58		
35	23,74			27,33		
45	24,45	-1,1	-80,25	27,96	-5,9	-109
55	25,41			29,16		
65	26,04			30,94		

Fonte: o autor

Os valores positivos de ΔG , que caracterizariam uma reação não espontânea, podem ser explicados pela baixa solubilidade do carbonato de cálcio, sabendo-se que quanto menores esses valores mais espontâneos torna-se o processo de formação de composto.

Os valores negativos da variação de entalpia mostram que se trata de um processo exotérmico, portanto espontâneo, e que o aumento da temperatura desloca o equilíbrio no sentido da formação dos reagentes. Assim, quanto maior seu valor, mais exotérmica a reação, mais cátions Ca^{2+} estarão em solução, o que é observado no meio sem a adição da poliacrilamida.

Os valores negativos da variação de entropia indicam uma redução da desordem do sistema, característica de processo em que se vai de estado de maior entropia (íon em solução) para um de menor entropia (sólido), no caso a formação de uma fase sólida insolúvel.

7.4. Conclusão

O uso da poliacrilamida permitiu que grande parte dos cátions Ca^{2+} sejam atraídos pelos sítios negativos da cadeia polimérica, o que impede a sua migração para o meio. Como visto na Figura 7.6, os valores maiores de ΔG mostram que a formação do carbonato de cálcio é desfavorecido quando o polímero foi adicionado. Apesar da não espontaneidade da reação, é possível afirmar que o processo é regido pela entalpia e que os grupos funcionais presentes na cadeia polimérica agiram na inibição de formação do carbonato de cálcio, pois sequestraram parte dos cátions Ca^{2+} , impedindo sua reação.

7.5. Referências

- AMJAD, Z. Calcium sulfate dihydrate (gypsum) scale formation on heat exchanger surfaces: The influence of scale inhibitors. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 123, n. 2, p. 523–536, 1988.
- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 5. ed. Porto Alegre. 2006.
- BRECEVIC, L.; NIELSEN, A. E. Solubility of amorphous calcium carbonate. **Journal of Crystal Growth**, v. 98, n. 3, p. 504–510, 1989.
- CHOI, D. J.; YOU, S. J.; KIM, J. G. Development of an environmentally safe corrosion, scale, and microorganism inhibitor for open recirculating cooling systems. **Materials Science and Engineering A**, v. 335, n. 1–2, p. 228–236, 2002.
- DRELA, I.; FALEWICZ, P.; KUCZKOWSKA, S. New rapid test for evaluation of scale inhibitors. **Water Research**, v. 32, n. 10, p. 3188–3191, 1998.
- GILL, J. S. A novel inhibitor for scale control in water desalination. **Desalination**, v. 124, n. 1, p. 43–50, 1999.
- HASSON, D.; SIDORENKO, G.; SEMIAT, R. Calcium carbonate hardness removal by a novel electrochemical seeds system. **Desalination**, v. 263, n. 1–3, p. 285–289, 2010.
- JUANG, R. S.; LIN, S. H.; WANG, T. Y. Removal of metal ions from the complexed solutions in fixed bed using a strong-acid ion exchange resin. **Chemosphere**, v. 53, n. 10, p. 1221–1228, 2003.
- KABAY, N., DEMIRCIÖGLU, M., ERSÖZ, E., KURUCAOVALI, I. Removal of calcium and magnesium hardness of electro dialysis. **Desalination**, v. 149, n. 1–3, p. 343–349, 2002.
- KETRANE, R., SAIDANI, B., GIL, O., LELEYTER, L., BARAUD, F.. Efficiency of five scale inhibitors on calcium carbonate precipitation from hard water: Effect of temperature and concentration. **Desalination**, v. 249, n. 3, p. 1397–1404, 2009.
- MCCARTENEY, E.R.;ALEXANDER, A. E. The effect of additives upon the process of crystallization: I. Crystallization of calcium sulfate. **Journal of Colloid Science**, v. 13, p. 383–396, 1958.
- OGINO, T.; SUZUKI, T.; SAWADA, K. The formation and transformation mechanism of calcium carbonate in water. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 51, n. 10, p. 2757–2767, 1987.
- ROLFE, P. F. Polymers that inhibit the deposition of calcium sulphate. **Desalination**, v. 1, n. 3, p. 359–366, 1966.
- RIVAS, Bernabé L.; POOLEY, S. Amalia; MUÑOZ, Carla; LEITON, Lorena. Heavy metal ions removal through poly(acrylamide-co-methacrylic acid) resin. **Polymer Bulletin**, v. 64, n. 1, p. 41–52, 2010.

SANDER, A., BERGHULT, B., BROO, A. E., JOHANSSON, E. L., HEDBERG, T. A.. Iron corrosion in drinking water distribution systems - The effect of pH, calcium and hydrogen carbonate. **Corrosion Science**, v. 38, n. 3, p. 443–455, 1996.

Ministério da Saúde. Portaria 2914/2011. **Diário Oficial da União**, v. 2011, p. 1–16, 2011.

TANG, Y., YANG, W., YIN, X., LIU, Y., YIN, P., WANG, J.. Investigation of CaCO₃ scale inhibition by PAA, ATMP and PAPEMP. **Desalination**, v. 228, n. 1–3, p. 55–60, 2008.

WANG, C.; LI, S. PING; LI, T. DUO. Calcium carbonate inhibition by a phosphonate-terminated poly(maleic-co-sulfonate) polymeric inhibitor. **Desalination**, v. 249, n. 1, p. 1–4, 2009.

YANG, Q., LIU, Y., GU, A., DING, J., SHEN, Z.. Investigation of Calcium Carbonate Scaling Inhibition and Scale Morphology by AFM. **Journal of colloid and interface science**, v. 240, n. 2, p. 608–621, 2001.

CAPÍTULO 8

Conclusão geral

8. Conclusão geral

A poliacrilamida reúne em si qualidades que as tornam passível de ser usada como agente floculante de cátions metálicos. Pois, o grupo funcional carboxila favorece a realização de tal processo. De modo geral, com os resultados obtidos neste trabalho é possível afirmar que:

A remoção dos cátions metálicos depende da concentração e da carga iônica do polímero. Pois, de uma maneira bem genérica verificou-se que na região de maiores concentrações de polímero, tem-se os maiores índices de remoção.

A elevação do pH é um agente extremamente favorável à redução dos íons em solução. O hidróxido de sódio (NaOH) age rapidamente formando flocos disperso de hidróxido insolúvel.

A ação do pH é claramente identificada, a média na eficiência de remoção do zinco foi de 30% contra 75% do cobre, quando o pH da solução estava em torno 4,5. No caso do zinco, a redução do pH para 3,0, fez com que a eficiência também caísse para uma média de 10%. O oposto é visto quando ele é elevado para 7,0, observando-se então uma média de 70%. Entretanto, a manipulação do pH deve ser moderada, pois sua ação poderá suplantará a do polímero, tornando-a inócua. Há também o risco de, em valores muito elevados, haver uma ressolubilização do sólido (o hidróxido insolúvel) causando o aumento da sua concentração no meio. Aplicando-se a poliacrilamida separadamente para cada solução é clara a sua preferência pelo cobre.

Na redução da concentração do cádmio e do níquel ajudada pela variação do pH, fica claro que as melhores condições para que sejam obtidos os maiores percentuais de remoção são usando a poliacrilamida de maior ionicidade nos maiores valores de pH ($\text{pH} > 7,0$) para o cádmio ou usando a poliacrilamida de menor ionicidade e, novamente, nos maiores valores de pH caso o meio seja rico em íons níquel. Em um processo como esse, ionicidade e pH da solução são importantes, porém o pH é o parâmetro com uma influência muito superior à da ionicidade.

Assim como algum alcalinizante, o tensoativo – no caso foi usado o CTAB – também mostrou uma melhora na eficiência de remoção. A qual chegou a 40% quando houve uma ação conjunta tensoativo-polímero, o dobro da observada quando apenas o polímero foi usado. Mesmo sensível, essa ação conjunta ainda pode ser considerada talvez numa condição de menor

concentração de íons. Vale ressaltar que o excesso de tensoativo levará a formação de espuma durante a fase de homogeneização do meio.

Quando usada para tratar um efluente composto, há de se considerar a afinidade que a poliacrilamida pode ter por um tipo de íon em detrimento de outro, o que levará a um descompasso na redução da carga total de íons do meio. Quando comparadas as eficiências de remoção do níquel e do cobre num efluente sintético, em que as concentrações iônicas de ambos são iguais, a do níquel foi inferior a 15% e a do cobre superior a 20%; e em um efluente real a eficiência do níquel permaneceu constante enquanto a do cobre passou dos 30%. Com isso pode-se afirmar que é clara a preferência da poliacrilamida pelo cobre. Os maiores valores obtidos a partir do efluente real deve-se muito provavelmente à presença de compostos próprios do banho que contribuíram para isso.

A presença do grupo carboxil torna a poliamida um bom agente inibidor de formação de escama de carbonato de cálcio. Nesse caso, ele pode agir de duas formas: sequestrando os íons Ca^{2+} , o que impedirá a sua reação com o ácido carbônico ionizado que esteja dissolvido no meio, ou impedindo que o carbonato de cálcio formado chegue a depositar-se nas paredes do recipiente. A ação da poliacrilamida foi bem sucedida, tendo uma eficiência na remoção de quase 40%, mesmo com elevação da temperatura, condição na qual o hidróxido de cálcio torna-se menos solúvel.