



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

LILIAN MARIA CESAR DE ARAUJO

**ESTUDO ADSORTIVO DOS ÍONS Cr, Ni, Pb e Zn
(ELETRÓLITOS DE BATERIA CHUMBO-ÁCIDO)
ATRAVÉS DA ARGILA ESMECTITA E DO CARVÃO ATIVADO**

Recife

2018

LILIAN MARIA CESAR DE ARAUJO

**ESTUDO ADSORTIVO DOS ÍONS Cr, Ni, Pb e Zn
(ELETRÓLITOS DE BATERIA CHUMBO-ÁCIDO)
ATRAVÉS DA ARGILA ESMECTITA E DO CARVÃO ATIVADO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Área de Concentração: Engenharia de Processos Químicos.

Orientador: Prof^o. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Sandra Maria Sarmiento

Recife

2018

Catálogo na fonte
Bibliotecária Maria Luiza de Moura Ferreira, CRB-4 / 1469.

A663e Araújo, Lilian Maria Cesar de.
Estudo adsorptivo dos íons Cr, Ni, Pb e Zn (eletrólitos de bateria chumbo-ácido) através da argila esmectita e do carvão ativado / Lilian Maria Cesar de Araújo - 2018.
178 folhas, il., tabs., abr., sigl. e símb.

Orientador: Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho.

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Sandra Maria Sarmento.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2018.

Inclui Referências.

1. Engenharia Química. 2. Adsorção. 3. Argila esmectita. 4. Carvão ativado. 5. CTC. 6. Metais pesados. I. Lima Filho, Nelson Medeiros de (Orientador). II. Sarmento, Sandra Maria (Coorientadora). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2018-443

LILIAN MARIA CESAR DE ARAUJO

**ESTUDO ADSORTIVO DOS ÍONS Cr, Ni, Pb e Zn
(ELETRÓLITOS DE BATERIA CHUMBO-ÁCIDO)
ATRAVÉS DA ARGILA ESMECTITA E DO CARVÃO ATIVADO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Aprovada em: 12 / Setembro / 2018.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Sandra Maria Sarmento (Coorientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Mohand Benachour (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Sérgio Lucena (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Deivson Cesar Silva Sales (Examinador Externo)
Escola Politécnica de Pernambuco da UPE

Dedico esse trabalho ao meu esposo, companheiro, e amigo, Antonio Fernando Caldas de Araujo, e ao meu irmão, Herotildes José Cesar de Araujo (*in memoriam*), engenheiro químico e químico industrial.

AGRADECIMENTOS

A DEUS, ser supremo e causa primária de todas as coisas. A JESUS, pelas dádivas recebidas, pelo amparo e força em todos os momentos. E a MARIA de Nazaré, por cuidar da minha vida e do meu destino.

Aos professores doutores: *Nelson Medeiros* e *Sandra Sarmiento* pela orientação, confiança e por tudo que me ensinaram no transcorrer deste trabalho. *César Abreu* e *Mohand Benachour* pelas valiosas contribuições na qualificação desta tese, meus sinceros agradecimentos. *Eliane* por sua contribuição nos conhecimentos e conversas edificantes. *Luciano Almeida* e *Laísse Maranhão* pelas análises de caracterização do material adsorvente, incentivo e amizade. *Marcia Nascimento* pela compreensão, companheirismo e amizade. *Manoel Farias* pelos ensinamentos de química analítica, por sua amizade e incentivo. *Luiz Stragevitch* por sua contribuição na análise do projeto de pesquisa, amizade e incentivo. *Osmar Baraúna* pelo fornecimento de um dos adsorventes utilizado no trabalho. *Eleonora Freire* pela compreensão, amizade.

Agradeço aos meus pais: *Herotildes (in memoriam)* e *Maria Anita*; por serem sempre íntegros. *Fernando*, meu esposo, companheiro e amigo; pela compreensão, paciência e estímulo para seguir sempre com meu objetivo. *Cleide, Deise, Denise, Antonio, Herotildes (in memoriam), Alexandre* e *Alano*, meus irmãos, por fazerem parte de minha vida. *Vera Marcia, Katia Cristina* e *Fátima Valéria*, minhas queridas cunhadas, que sempre me ajudam quando são solicitadas. Aos meus cunhados e cunhadas, sobrinhos e sobrinhos-netos; por existirem e fazerem parte de minha vida, muito obrigada pelo estímulo e carinho.

A todos os amigos: *Terezinha (Théa)* e *Valéria* pelo convívio carinhoso no ambiente de trabalho, incentivo e amizade. *Romário, Luiz Filipe* e *Marilda*, amigos e companheiros de trabalho. *Cristiane* e *Eduardo* pelas conversas edificantes, carinho e otimismo. *Marcelo* pela consideração e por me emprestar seu material de trabalho. *Carlos* por sempre me ajudar nas solicitações. *Flávio* e *Priscila* pelo carinho, atenção e apoio burocrático na coordenação. *André* e *Thiago* pela consideração e carinho. *Pulkra, Anastácia, Dayse* e *Santulla* pelo convívio carinhoso, palavras de conforto e inestimável amizade.

Meus sinceros agradecimentos, pois ninguém constrói nada sozinho. A todos que fazem parte de minha vida e que sempre me ajudam, de uma forma ou de outra, nas realizações dos meus objetivos. Minha eterna gratidão pelos momentos alegres, pelos momentos difíceis em que tive apoio, pelo incentivo, pelo ânimo, pela dedicação, pela consideração, pela amizade e o amor que permanecerá sempre nas minhas lembranças e no coração.

RESUMO

As baterias eletroquímicas são dispositivos que convertem energia química em energia elétrica, sob forma de energia contínua, quando no processo de descarga. Este trabalho se limita a abordar as baterias de chumbo-ácido, que são recarregáveis e, por ser duráveis, são escolhidas para uso em automóveis. Este tipo de bateria, utiliza o chumbo (Pb) e dióxido de chumbo (PbO₂) imersos em uma solução de ácido sulfúrico. As impurezas contidas no eletrólito e no ácido sulfúrico concentrado interagem com o meio através de adsorção, reações de troca catiônica e por complexação. Os adsorventes utilizados, neste trabalho, foram: a argila (Esmectita Verde) e/ou carvão ativado. A solução de bateria com seu tempo de vida esgotado, foi analisada quantificando os metais pesados e o pH. Os metais escolhidos foram: cromo (Cr), níquel (Ni), chumbo (Pb) e o zinco (Zn). Foi preparada uma solução de bateria (chumbo-ácido) “sintética”, contendo um, a combinação de dois, a combinação com três e/ou quatro eletrólitos, simulando a existente nas baterias. Foram construídas as isotermas da cinética de adsorção na T=25°C e nos pH's 2,3; 2,4 e 2,5. Enquanto que, no equilíbrio, a isoterma de adsorção foi construída no pH=2,4 e T=25°C. Estes dados, foram representados graficamente através da relação q (mg.g⁻¹) vs t (min.). Procedeu-se à avaliação de sistemas de adsorção monocomponente e multicomponentes, em regime batelada, considerando as abordagens de equilíbrio do carvão ativado, o qual foi escolhido por apresentar uma boa adsorção dos metais e ser economicamente mais favorável. Os metais pesados foram quantificados por Espectrofotômetro de Absorção Atômica. Os resultados experimentais ajustaram-se bem ao modelo de equilíbrio combinado de Langmuir-Freundlich. Constatou-se que a relação Ni/Zn no sistema monocomponente é 0,98 passando para 0,99 para o sistema multicomponente, revelando que as afinidades de ambos os metais pelo carvão ativado é muito semelhante. Além disso, a afinidade em ordem decrescente, no sistema multicomponente (Cr, Ni, Pb e Zn), pelo carvão é: Pb(67,81%) > Cr (21,18%) > Zn (5,62%) > Ni (5,39%). Entretanto, os processos de adsorção multicomponentes são complexos, porque são afetados por vários fatores, assim sendo, mais estudos são necessários para melhor avaliá-los.

Palavras-chave: Adsorção. Argila esmectita. Carvão ativado. CTC. Metais pesados.

ABSTRACT

Electrochemical batteries are devices that convert chemical energy into electrical energy, in the form of continuous energy, during the discharge process. This work is limited to addressing lead acid batteries, which are rechargeable and, because they are durable, are chosen for use in automobiles. This type of battery uses lead (Pb) and lead dioxide (PbO₂) immersed in a solution of sulfuric acid. The impurities contained in the electrolyte and the concentrated sulfuric acid interacts with the medium through adsorption, cation exchange reactions and by complexation. The adsorbents used in this work were: clay (Green Smectite) and/or activated carbon. The battery solution with its exhausted life time was analyzed by quantifying the heavy metals and pH. The chosen metals were: chromium (Cr), nickel (Ni), lead (Pb) and zinc (Zn). A "synthetic" (lead-acid) battery solution was prepared, containing one, the combination of two, the combination with three and/or four electrolytes, simulating that in the batteries. The isotherms of adsorption kinetics were constructed at T = 25 °C and at pH's 2.3, 2.4 and 2.5. At equilibrium, the adsorption isotherm was constructed at pH = 2.4 and T = 25 °C. These data were plotted through the relation q (mg.g⁻¹) vs. t (min). It was evaluated the adsorption systems of one-component and multicomponent batch systems, considering the equilibrium approaches of activated carbon, which was chosen because it presents a good adsorption of the metals and is economically more favorable. The heavy metals were quantified by Atomic Absorption Spectrophotometer. The experimental results fit well with the Langmuir-Freundlich combined equilibrium model. It was found that the Ni/Zn ratio in the one-component system is 0.98 to 0.99 for the multicomponent system, revealing that the affinities of both metals by the activated carbon is very similar. In addition, the affinity in descending order in the multicomponent system (Cr, Ni, Pb and Zn) by coal is: Pb (67.81%) > Cr (21.18%) > Zn (5.62%) > Ni (5.39%). However, multicomponent adsorption processes are complex because they are affected by several factors, so more studies are needed to better evaluate them.

Keywords: Adsorption. Smectite clay. Activated carbon. CTC. Heavy metals.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Componentes básicos de uma bateria chumbo-ácido	34
Figura 2 –	Placa positiva, placa negativa e a grade de Pb-Sb de uma bateria chumbo-ácido	36
Figura 3 –	Esquema de bateria chumbo-ácido	41
Figura 4 –	(a) Unidades da estrutura cristalina de uma esmectita (octaédrica e tetraédrica) e (b) Ilustração esquemática do empilhamento de camadas de uma argila 2:1, enfatizando os cátions trocáveis presentes nas galerias	47
Figura 5 –	Ilustração das argilas: (a) 1:1 e (b) 2:1	47
Figura 6 –	Tipos mais comuns de isotermas de equilíbrio de adsorção	56
Figura 7 –	Isoterma da argila <i>in natura</i>	83
Figura 8 –	Isoterma da argila <i>funcionalizada</i>	84
Figura 9 –	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da argila <i>in natura</i> nos aumentos na ordem de 1mm, 40 μm , 20 μm , 10 μm e 4 μm (CETENE-PE)	86
Figura 10 –	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da argila <i>funcionalizada</i> nos aumentos na ordem de 10 μm , 4 μm (2 imagens), 2 μm e 1 μm (CETENE-PE)	87
Figura 11 –	Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) da argila <i>in natura</i> e da argila <i>funcionalizada</i>	88
Figura 12 –	Difratogramas da esmectita verde, <i>in natura</i> e <i>funcionalizada</i>	89
Figura 13 –	Curva termogravimétrica da esmectita <i>in natura</i>	90
Figura 14 –	Curva termogravimétrica da esmectita <i>funcionalizada</i>	91
Figura 15 –	Ponto de carga zero (PCZ) da argila esmectita <i>funcionalizada</i>	92
Figura 16 –	Isoterma do carvão ativado	95
Figura 17 –	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do carvão ativado (CETENE – PE)	97
Figura 18 –	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i> (EDS) do carvão ativado	98
Figura 19 –	Difração de raios-X (DRX) do carvão ativado	99

Figura 20 –	Análise Termogravimétrica do carvão ativado	100
Figura 21 –	Ponto de Carga Zero (PCZ) do carvão ativado	101
Figura 22 –	Concentração de equilíbrio do metal (zinco (Zn), níquel (Ni), chumbo (Pb) ou cromo (Cr)), adsorvidos por 20 g da argila ($\Phi < 0,60$ mm = 30 mesh) em 1 L da solução “sintética” de bateria no pH=2,4	102
Figura 23 –	Concentrações de equilíbrio das duplas dos metais adsorvidos por 20 g da argila ($\Phi < 0,60$ mm= 30 mesh) em 1 L da solução “sintética” de bateria no pH=2,4	103
Figura 24 –	Concentrações de equilíbrio dos triplos metais adsorvidos por 20 g da argila ($\Phi < 0,60$ mm= 30 mesh) em 1 L da solução “sintética” de bateria no pH=2,4	104
Figura 25 –	Concentrações de equilíbrio dos quatro metais adsorvidos por 20 g da argila ($\Phi < 0,60$ mm= 30 mesh) em 1 L da solução “sintética” de bateria no pH=2,4	105
Figura 26 –	Quantidade adsorvida e remoção, em relação ao tempo, do processo adsorptivo na argila <i>funcionalizada</i> ($\Phi < 0,60$ mm = 30 mesh) dos quatro metais individuais (Zn, Ni, Pb ou Cr) nos pH's 2,3; 2,4 e 2,5 da solução “sintética” de bateria	107
Figura 27 –	Remoção e quantidade adsorvida do Zn-Ni adsorvidos pela argila <i>funcionalizada</i> ($\Phi < 0,60$ mm = 30 mesh) em função do tempo para o pH=2,3; pH=2,4 e pH=2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os dois metais	108
Figura 28 –	Remoção e quantidade adsorvida do Cr-Zn adsorvidos pela argila <i>funcionalizada</i> ($\Phi < 0,60$ mm = 30 mesh) em função do tempo para o pH=2,3; pH=2,4 e pH=2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os dois metais	109
Figura 29 –	Remoção e quantidade adsorvida do Pb-Zn adsorvidos pela argila <i>funcionalizada</i> ($\Phi < 0,60$ mm = 30 mesh) em função do tempo para o pH=2,3; pH=2,4 e pH=2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os dois metais	110
Figura 30 –	Remoção e quantidade adsorvida do Cr-Ni adsorvidos pela argila <i>funcionalizada</i> ($\Phi < 0,60$ mm = 30 mesh) em função do tempo para o pH=2,3; pH=2,4 e pH=2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os dois metais	111
Figura 31 –	Remoção e quantidade adsorvida do Cr-Pb adsorvidos pela argila <i>funcionalizada</i> ($\Phi < 0,60$ mm = 30 mesh) em função do tempo para o pH=2,3; pH=2,4 e pH=2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os dois metais	112

Figura 32 – Remoção e quantidade adsorvida do Pb-Ni adsorvidos pela argila <i>funcionalizada</i> ($\Phi < 0,60$ mm = 30 mesh) em função do tempo para o pH=2,3; pH=2,4 e pH=2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os dois metais	113
Figura 33 – Remoção e quantidade adsorvida do Pb-Zn-Ni adsorvidos pela argila <i>funcionalizada</i> ($\Phi < 0,60$ mm = 30 mesh) em função do tempo para o pH=2,3; pH=2,4 e pH=2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os três metais	114
Figura 34 – Remoção e quantidade adsorvida do Zn-Cr-Ni adsorvidos pela argila <i>funcionalizada</i> ($\Phi < 0,60$ mm = 30 mesh) em função do tempo para o pH=2,3; pH=2,4 e pH=2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os três metais	115
Figura 35 – Remoção e quantidade adsorvida do Pb-Cr-Ni adsorvidos pela argila <i>funcionalizada</i> ($\Phi < 0,60$ mm = 30 mesh) em função do tempo para o pH=2,3; pH=2,4 e pH=2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os três metais	116
Figura 36 – Remoção e quantidade adsorvida do Pb-Zn-Cr adsorvidos pela argila <i>funcionalizada</i> ($\Phi < 0,60$ mm = 30 mesh) em função do tempo para o pH=2,3; pH=2,4 e pH=2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os três metais	117
Figura 37 – Remoção e quantidade adsorvida do Cr-Ni-Zn-Pb adsorvidos pela argila <i>funcionalizada</i> ($\Phi < 0,60$ mm = 30 mesh) em função do tempo para o pH=2,3; pH=2,4 e pH=2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os quatro metais	118
Figura 38 – (A). Teor de Zn adsorvido pelo carvão ativado no pH = 2,85; e (B). Teor de Zn adsorvido pelo carvão ativado no pH = 2,22	123
Figura 39 – Concentração de equilíbrio do zinco (Zn), níquel (Ni), chumbo (Pb) e cromo (Cr) adsorvidos por 10 g, 20 g, 40g, 60 g, 80 g e 100 g do carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm) em função do tempo para o pH=2,3 da solução “sintética” de bateria contendo os quatro metais	124
Figura 40 – Concentração de equilíbrio do zinco (Zn), níquel (Ni), chumbo (Pb) e cromo (Cr) adsorvidos por 10 g, 20 g, 40 g, 60 g, 80 g e 100 g do carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm) em função do tempo para o pH=2,4 da solução “sintética” de bateria contendo os quatro metais	125
Figura 41 – Concentração de equilíbrio do zinco (Zn), níquel (Ni), chumbo (Pb) e cromo (Cr) adsorvidos por 10 g, 20 g, 40 g, 60 g e 80 g do carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm) em função do tempo para o pH=2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os quatro metais	126

Figura 42 –	Concentração de equilíbrio do zinco (Zn), níquel (Ni), chumbo (Pb) e cromo (Cr) adsorvidos por 10 g do carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm) em função do tempo para os pH's 2,3 ; 2,4 e 2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os quatro metais	127
Figura 43 –	Concentração de equilíbrio do zinco (Zn), níquel (Ni), chumbo (Pb) e cromo (Cr) adsorvidos por 20 g do carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm) em função do tempo para os pH's 2,3 ; 2,4 e 2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os quatro metais	128
Figura 44 –	Concentração de equilíbrio do zinco (Zn), níquel (Ni), chumbo (Pb) e cromo (Cr) adsorvidos por 40 g do carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm) em função do tempo para os pH's 2,3 ; 2,4 e 2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os quatro metais	129
Figura 45 –	Concentração de equilíbrio do zinco (Zn), níquel (Ni), chumbo (Pb) e cromo (Cr) adsorvidos por 60 g do carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm) em função do tempo para os pH's 2,3 ; 2,4 e 2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os quatro metais	130
Figura 46 –	Concentração de equilíbrio do zinco (Zn), níquel (Ni), chumbo (Pb) e cromo (Cr) adsorvidos por 80 g do carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm) em função do tempo para os pH's 2,3 ; 2,4 e 2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os quatro metais	131
Figura 47 –	Concentração de equilíbrio do zinco (Zn), níquel (Ni), chumbo (Pb) e cromo (Cr) adsorvidos por 100 g do carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm) em função do tempo para os pH's 2,3 e 2,4 da solução “sintética” de bateria contendo os quatro metais	132
Figura 48 –	Teor e Concentração de equilíbrio do cromo (Cr), níquel (Ni), zinco (Zn) e chumbo (Pb) adsorvidos por 10 g do carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm) em função do tempo para o pH=2,3; pH=2,4 e pH=2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os quatro metais	134
Figura 49 –	Teor e Concentração de equilíbrio do cromo (Cr), níquel (Ni), zinco (Zn) e chumbo (Pb) adsorvidos por 20 g do carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm) em função do tempo para o pH=2,3; pH=2,4 e pH=2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os quatro metais	135
Figura 50 –	Teor e Concentração de equilíbrio do cromo (Cr), níquel (Ni), zinco (Zn) e chumbo (Pb) adsorvidos por 40 g do carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm) em função do tempo para o pH=2,3; pH=2,4 e pH=2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os quatro metais	136

Figura 51 –	Teor e Concentração de equilíbrio do cromo (Cr), níquel (Ni), zinco (Zn) e chumbo (Pb) adsorvidos por 60 g do carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm) em função do tempo para o pH=2,3; pH=2,4 e pH=2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os quatro metais	137
Figura 52 –	Teor e Concentração de equilíbrio do cromo (Cr), níquel (Ni), zinco (Zn) e chumbo (Pb) adsorvidos por 80 g do carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm) em função do tempo para o pH=2,3; pH=2,4 e pH=2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os quatro metais	138
Figura 53 –	Teor e Concentração de equilíbrio do cromo (Cr), níquel (Ni), zinco (Zn) e chumbo (Pb) adsorvidos por 100 g do carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm) em função do tempo para o pH=2,3 e pH=2,4 da solução “sintética” de bateria contendo os quatro metais	139
Figura 54 –	Concentração de equilíbrio do metal (zinco (Zn), níquel (Ni), chumbo (Pb) ou cromo (Cr)), adsorvidos por 20 g do carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm = 20 mesh) em 1 L da solução “sintética” de bateria no pH=2,4	140
Figura 55 –	Concentrações de equilíbrio das duplas dos metais adsorvidos por 20 g do carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm= 20 mesh) em 1 L da solução “sintética” de bateria no pH=2,4	141
Figura 56 –	Concentrações de equilíbrio dos triplos metais adsorvidos por 20 g do carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm = 20 mesh) em 1 L da solução “sintética” de bateria no pH=2,4	142
Figura 57 –	Concentrações de equilíbrio dos quatro metais adsorvidos por 20 g do carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm= 20 mesh) em 1 L da solução “sintética” de bateria no pH=2,4	143
Figura 58 –	Concentração de equilíbrio e remoção, em relação ao tempo, do processo adsorptivo no carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm = 20 mesh) dos quatro metais individuais (Zn, Ni, Pb ou Cr) nos pH's 2,3; 2,4 e 2,5 da solução “sintética” de bateria	145
Figura 59 –	Remoção e quantidade adsorvida do Zn-Ni adsorvidos pelo carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm = 20 mesh) em função do tempo para o pH=2,3; pH=2,4 e pH=2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os dois metais	146
Figura 60 –	Remoção e quantidade adsorvida do Cr-Zn adsorvidos pelo carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm = 20 mesh) em função do tempo para o pH=2,3; pH=2,4 e pH=2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os dois metais	147

Figura 61 – Remoção e quantidade adsorvida do Pb-Zn adsorvidos pelo carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm = 20 mesh) em função do tempo para o pH=2,3; pH=2,4 e pH=2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os dois metais	148
Figura 62 – Remoção e quantidade adsorvida do Cr-Ni adsorvidos pelo carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm = 20 mesh) em função do tempo para o pH=2,3; pH=2,4 e pH=2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os dois metais	149
Figura 63 – Remoção e quantidade adsorvida do Cr-Pb adsorvidos pelo carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm = 20 mesh) em função do tempo para o pH=2,3; pH=2,4 e pH=2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os dois metais	150
Figura 64 – Remoção e quantidade adsorvida do Pb-Ni adsorvidos pelo carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm = 20 mesh) em função do tempo para o pH=2,3; pH=2,4 e pH=2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os dois metais	151
Figura 65 – Remoção e quantidade adsorvida do Pb-Zn-Ni adsorvidos pelo carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm = 20 mesh) em função do tempo para o pH=2,3; pH=2,4 e pH=2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os três metais	152
Figura 66 – Remoção e quantidade adsorvida do Zn-Cr-Ni adsorvidos pelo carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm = 20 mesh) em função do tempo para o pH=2,3; pH=2,4 e pH=2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os três metais	153
Figura 67 – Remoção e quantidade adsorvida do Pb-Cr-Ni adsorvidos pelo carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm = 20 mesh) em função do tempo para o pH=2,3; pH=2,4 e pH=2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os três metais	154
Figura 68 – Remoção e quantidade adsorvida do Pb-Zn-Cr adsorvidos pelo carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm = 20 mesh) em função do tempo para o pH=2,3; pH=2,4 e pH=2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os três metais	155
Figura 69 – Remoção e quantidade adsorvida do Cr-Ni-Zn-Pb adsorvidos pelo carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm = 20 mesh) em função do tempo para o pH=2,3; pH=2,4 e pH=2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os quatro metais	156
Figura 70 – Parâmetros de adsorção do metal Cr pelo carvão ativado no sistema monocomponente	157
Figura 71 – Parâmetros de adsorção do metal Ni pelo carvão ativado no sistema monocomponente	157

Figura 72 –	Parâmetros de adsorção do metal Pb pelo carvão ativado no sistema monocomponente	158
Figura 73 –	Parâmetros de adsorção do metal Zn pelo carvão ativado no sistema monocomponente	158
Figura 74 –	Isoterma de adsorção monocomponente do Cr, em carvão ativado, no equilíbrio a pH=2,4	159
Figura 75 –	Isoterma de adsorção monocomponente do Ni, em carvão ativado, no equilíbrio a pH=2,4	159
Figura 76 –	Isoterma de adsorção monocomponente do Pb, em carvão ativado, no equilíbrio a pH=2,4	159
Figura 77 –	Isoterma de adsorção monocomponente do Zn, em carvão ativado, no equilíbrio a pH=2,4	159
Figura 78 –	Comparação entre a quantidade do Cr adsorvido pelo carvão obtido através do modelo e a quantidade obtida experimentalmente	161
Figura 79 –	Comparação entre a quantidade do Ni adsorvido pelo carvão obtido através do modelo e a quantidade obtida experimentalmente	161
Figura 80 –	Comparação entre a quantidade do Pb adsorvido pelo carvão obtido através do modelo e a quantidade obtida experimentalmente	161
Figura 81 –	Comparação entre a quantidade do Zn adsorvido pelo carvão obtido através do modelo e a quantidade obtida experimentalmente	161
Figura 82 –	Comparação entre as quantidades dos metais (Cr, Ni, Pb e Zn) adsorvidos pelo carvão, obtidos através do modelo, e as quantidades obtidas experimentalmente	163
Figura 83 –	Isoterma de adsorção multicomponente do Cr, em carvão ativado, no equilíbrio a pH=2,4	164
Figura 84 –	Isoterma de adsorção multicomponente do Ni, em carvão ativado, no equilíbrio a pH=2,4	164
Figura 85 –	Isoterma de adsorção multicomponente do Pb, em carvão ativado, no equilíbrio a pH=2,4	165
Figura 86 –	Isoterma de adsorção multicomponente do Zn, em carvão ativado, no equilíbrio a pH=2,4	165
Figura 87 –	Isotermas de adsorção multicomponente do Cr, Ni, Pb e Zn, em carvão ativado, no equilíbrio a pH = 2,4	165

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Tipos de baterias primárias/secundárias e suas aplicações	32
Tabela 2 –	Principais fabricantes de baterias automotivas instaladas no Brasil	33
Tabela 3 –	Composição típica de bateria automotiva	41
Tabela 4 –	Teor máximo de impurezas permitido no ácido sulfúrico Concentrado	42
Tabela 5 –	Teor máximo de impurezas permitido no eletrólito com densidade $1,210 \text{ g.cm}^{-3}$ a 25°C	43
Tabela 6 –	Classificação dos poros de um adsorvente	44
Tabela 7 –	Classificação dos poros do carvão ativado	45
Tabela 8 –	Propriedades físico-químicas dos metais Cr, Ni, Zn e Pb	54
Tabela 9 –	Equações matemáticas que representam o equilíbrio multicomponente	68
Tabela 10 –	Metais pesados encontrados na solução de bateria chumbo-ácido (tempo de vida útil: Esgotado)	79
Tabela 11 –	Composição da argila, antes e depois do tratamento	81
Tabela 12 –	Variação do volume dos poros e da superfície específica da argila esmectita, antes e depois do tratamento ácido	85
Tabela 13 –	Composição do carvão ativado	93
Tabela 14 –	Composição do carvão ativado (literatura)	94
Tabela 15 –	Composição química das cinzas do carvão ativado	94
Tabela 16 –	Concentração dos eletrólitos: Pb, Zn, Ni e Cr, lixiviados da argila <i>funcionalizada</i> em função do tempo nos pH's = 2,3 ; 2,4 e/ou 2,5 em água destilada	106
Tabela 17 –	Efeito do tamanho dos grãos de carvão sobre a adsorção do Zn (%) em $\text{pH} \leq 1$ (Concentração inicial de Zn: $0,715 \text{ mg.L}^{-1}$; Temperatura: 25°C)	119

Tabela 18 –	Efeito do pH sobre a adsorção do Zn (%) em carvão ativado com $\Phi > 2,38$ mm (Concentração inicial de Zn: $0,715 \text{ mg.L}^{-1}$; Temperatura: 25°C)	120
Tabela 19 –	Efeito do pH sobre a adsorção do Zn (%) em carvão ativado com $\Phi < 1,68$ mm (Concentração inicial de Zn: $0,715 \text{ mg.L}^{-1}$; Temperatura: 25°C)	121
Tabela 20 –	Efeito do tamanho do grão do carvão ativado sobre adsorção do Zn em $\text{pH}=1,80$ (Concentração inicial de Zn: $0,715 \text{ mg.L}^{-1}$; Temperatura: 25°C)	122
Tabela 21 –	Concentração dos eletrólitos: Pb, Zn, Ni e Cr, lixiviados do carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm) em função do tempo nos pH's = 2,3; 2,4 e/ou 2,5 em água destilada	144
Tabela 22 –	Valores dos parâmetros da isoterma Langmuir-Freundlich para adsorção monocomponente pelo carvão ativado; Temperatura: 25°C	158
Tabela 23 –	Taxa de seletividade (S) entre dois metais no sistema monocomponente	160
Tabela 24 –	Valores dos parâmetros da isoterma Langmuir-Freundlich para adsorção multicomponente pelo carvão ativado; Temperatura: 25°C	163
Tabela 25 –	Taxa de seletividade (S) entre dois metais no sistema multicomponente	166

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AST	Teoria da Solução Adsorvida
IAST	Teoria da Solução Adsorvida Ideal
ads	Adsorvido
BA	Baixo antimônio
BET	Brunauer – Emmett – Teller
CA	Carvão Ativado
CNMMN/IMA	Commission on New Minerals and Mineral Names / International Mineralogical Association
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
des	Dessorvido
DHX	Desidroxilação
DRX	Difração de raios-X
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ITEP	Instituto de Tecnologia de Pernambuco
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LATECLIM	Laboratório de Tecnologias Limpas
LPC	Laboratório de Processos Catalíticos
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NA	Antimônio Normal
PbA	Chumbo-Ácido
PCZ	Ponto de Carga Zero
pH	potencial Hidrogeniônico
Rem	Remoção

TG Termogravimetria

vs Versus

LISTA DOS SÍMBOLOS

A	Área.
a	Heterogeneidade da superfície do adsorvente.
a	Área molar dos adsorvatos na mistura adsorvida.
a_i^o	Área molar do adsorvato i correspondente ao estado padrão.
a^m	Área molar.
aq	Aquoso.
$^{\circ}\text{C}$	Grau Celsius - uma escala termométrica.
$C(t)$	Concentração no tempo.
C	Concentração final.
C_e	Concentração final de soluto na solução de equilíbrio.
C_{eq}	Concentração final de soluto na solução de equilíbrio.
C_i	Concentração do soluto i na fase líquida.
C_i^o	Concentração do soluto i na fase líquida correspondente ao estado padrão e na solução multi-soluto.
C_o	Concentração inicial da solução.
D	Erro relativo.
dq	Derivada da capacidade de adsorção do adsorvente.
E	Energia de um fóton.
f_i^a	Fugacidade do soluto i na solução adsorvida multi-soluto.
f_i^{ao}	Fugacidade do soluto i na solução adsorvida no estado padrão.
H	Constante de Henry
h	Constante de Planck.
k_1	Constante da taxa de adsorção.
k_2	Constante da taxa de dessorção.

keV	Quilo elétron-volt é uma unidade de medida de energia.
K_F	Constante de capacidade de adsorção de Freundlich.
K_{LF}	Constante de equilíbrio de adsorção da equação Langmuir-Freundlich.
Kg	Quilograma – unidade de massa.
K_L	Constante de interação adsorvato/adsorvente.
m	Parâmetro que reflete o grau de heterogeneidade da superfície do adsorvente.
m	Massa do material adsorvente.
n_T	Concentração total de solutos na fase adsorvida.
n_i^0	Concentração na fase adsorvida de cada soluto no estado padrão.
1/n	Constante relacionada à heterogeneidade da superfície.
q	Capacidade de adsorção do adsorvente.
q^{\neq}	Concentração na fase adsorvida correspondente ao preenchimento da monocamada.
q(t)	Concentração do soluto em solução no tempo.
q_t	Concentração do soluto em solução no tempo.
q_e	Quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio.
q_{eq}	Quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio.
q_{exp}	Quantidade do metal adsorvido experimentalmente.
q_{max}	Capacidade máxima de adsorção.
q_{tc}	Quantidade de metal adsorvido teóricamente.
R^2	Coefficiente de determinação.
Rem	Remoção.
S	Taxa de seletividade.
T	Temperatura.
t	Tempo.
V	Volume.

x_i	Fração molar do adsorvato i na mistura adsorvida.
g_i	Coefficiente de atividade do soluto i na fase adsorvida.
z_i	Fração molar do soluto i.
∂	Derivada parcial.
θ	Fração da superfície coberta pelo elemento ou molécula.
ν	Frequência eletromagnética.
\emptyset	Diâmetro.
θ	Ângulo.
η	Número de mol.
Σ	Somatório.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
1.1	OBJETIVOS	28
1.1.1	Objetivo Geral	28
1.1.2	Objetivos Específicos	28
2	REVISÃO DE LITERATURA	29
2.1	BATERIAS	29
2.1.1	Origem	29
2.1.2	Definição	30
2.1.3	Tipos de Baterias	31
2.1.4	Bateria Chumbo-Ácido	34
2.1.5	Aditivos que Compõem as Ligas das Baterias	38
2.1.6	Funcionamento da Bateria Chumbo-Ácido	38
2.1.7	Impurezas na Solução de Bateria	40
2.2	ADSORVENTES	44
2.2.1	Definição	44
2.2.2	Tipos de Adsorventes	44
2.2.3	Caracterização dos Adsorventes	48
2.3	PROCESSOS DE REMOÇÃO DOS METAIS EM MEIO AQUOSO	52
2.3.1	Processos Adsorptivos	52
2.3.2	Processos de Troca Iônica	53
2.4	FUNDAMENTOS DOS PROCESSOS DE ADSORÇÃO	55
2.4.1	Equilíbrio de Adsorção	55
2.4.1.1	Modelo de Langmuir	57
2.4.1.2	Modelo de Freundlich	57
2.4.2	Cinética de Adsorção	58
2.4.2.1	Modelos Cinéticos Lineares	58
2.4.2.2	Modelo Cinético de Pseudo-Primeira Ordem	59
2.4.2.3	Modelo Cinético de Pseudo-Segunda Ordem	59
2.5	MODELAGEM DO PROCESSO ADSORTIVO	59
2.5.1	Representação do Equilíbrio Monocomponente	60
2.5.1.1	Equação Langmuir	61

2.5.1.2	Equação de Freundlich	62
2.5.1.3	Equação de Langmuir-Freundlich	62
2.5.1.4	Equação de Toth	63
2.5.1.5	Equação de Redlich-Peterson	63
2.5.2	Previsão do Equilíbrio Multicomponente	64
2.5.2.1	Teoria da Solução Adsorvida Ideal (IAST)	66
2.5.3	Representação Empírica do Equilíbrio Multicomponente	67
3	METODOLOGIA	69
3.1	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA SOLUÇÃO DE BATERIA	69
3.2	PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE BATERIA “SINTÉTICA”	69
3.3	ADSORVENTES	70
3.3.1	A Argila (Esmectita Verde)	70
3.3.2	Carvão Ativado (C.A.)	70
3.4	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES	71
3.5	PROCESSO ADSORTIVO EM SISTEMA BATELADA	73
3.5.1	Carvão Ativado (C.A.)	73
3.5.1.1	Granulometria do C.A. <i>versus</i> pH da Solução	73
3.5.1.2	Massa do Carvão Ativado <i>versus</i> pH da Solução	74
3.5.2	Isoterma do Equilíbrio de Adsorção (Argila <i>Funcionalizada</i> ou Carvão Ativado)	75
3.5.3	Isoterma da Cinética de Adsorção (Argila <i>Funcionalizada</i> ou Carvão Ativado)	76
3.6	MODELAGEM DO PROCESSO ADSORTIVO	77
3.6.1	Equação de Langmuir-Freundlich (Monocomponente)	78
3.6.2	Equação de Langmuir-Freundlich (Multicomponente)	78
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	79
4.1	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA SOLUÇÃO DE BATERIA	79
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES	80
4.2.1	Argila Esmectita	81
4.2.2	Carvão Ativado (C.A.)	93
4.3	PROCESSO ADSORTIVO EM SISTEMA BATELADA	102
4.3.1	Argila	102
4.3.1.1	Equilíbrio de Adsorção	102
4.3.1.2	Cinética de Adsorção	115

4.3.2	Carvão Ativado	119
4.3.2.1	Granulometria do Carvão Ativado <i>versus</i> pH da Solução	119
4.3.2.2	Massa do Carvão Ativado <i>versus</i> pH da Solução	123
4.3.2.3	Adsorção (Massa do Carvão Ativado <i>versus</i> Metal)	133
4.3.2.4	Equilíbrio de Adsorção	140
4.3.2.5	Cinética de Adsorção	144
4.4	MODELAGEM DO PROCESSO ADSORTIVO	157
4.4.1	Isotermas de Adsorção Monocomponente em Carvão	157
4.4.2	Isotermas de Adsorção Multicomponente em Carvão	162
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	167
	REFERÊNCIAS	170

1 INTRODUÇÃO

As baterias eletroquímicas são tecnologias de armazenamento de energia elétrica mais antiga e ainda muito utilizada. Existem dois tipos de baterias: as primárias que são descartáveis e as secundárias que são recarregáveis. Basicamente as baterias são dispositivos que convertem energia química em energia elétrica, sob a forma de corrente contínua, quando estão no processo de descarga e, energia elétrica em energia química quando em carga. Portanto, bateria é um acumulador de energia, normalmente por meio de uma reação de oxidação-redução (CASTRO *et al.*, 2013).

As baterias de chumbo-ácido foram as primeiras recarregáveis da história. Em 1859, o francês Gaston Planté aperfeiçoou o invento, que além de acumular energia elétrica, passou a ser recarregável. Seu uso inicial foi em sinalizações ferroviárias, e hoje é amplamente usada em automóveis. Essa bateria utiliza o chumbo (Pb) e dióxido de chumbo (PbO₂) imersos em uma solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) (CARNEIRO *et al.*, 2017).

A energia química é uma energia potencial resultante da configuração estrutural dos átomos ou moléculas, que se modificam quando acontece uma reação química. Como consequência, tem-se uma alteração no conteúdo energético das novas substâncias formadas. As reações de oxidação-redução englobam uma classe de reações químicas nas quais ocorre transferência de elétrons de uma espécie para a outra, surgindo assim, uma corrente elétrica.

As impurezas contidas no eletrólito e no ácido sulfúrico concentrado têm seus teores máximos determinados. Estas impurezas (metais pesados) geram forças redutoras relativas. Pode-se citar alguns metais pesados: Cromo (Cr), Ouro (Au), Platina (Pt), Prata (Ag), Cobre (Cu), Chumbo (Pb), Níquel (Ni) e Zinco (Zn).

Uma propriedade muito importante do eletrólito é que, durante o processo de descarga, a densidade diminui do valor inicial numa proporção equivalente à quantidade de ampéres-horas descarregados. Desta forma, o valor da concentração do eletrólito é uma maneira de avaliar o estado de carga de uma bateria (KARASINSKI, 2003).

Chama-se de metal pesado o grupo de elementos que apresenta densidade igual ou acima de 5000 kg.m⁻³. Os mais importantes metais pesados são: Arsênio (As), Bismuto (Bi), Cádmio (Cd), Chumbo (Pb), Cromo (Cr), Cobre (Cu), Mercúrio (Hg), Níquel (Ni), Antimônio (Sb) e Zinco (Zn), sendo os elementos Cádmio (Cd), Cobre (Cu), Zinco (Zn) e Chumbo (Pb) os mais perigosos, devido à toxicidade e ao potencial de acumulação no solo (OLIVEIRA *et al.*, 2010). Esses metais diferem de outros agentes tóxicos porque são biocumulativos, ou seja, não são eliminados pelo organismo dos seres vivos (DAL BOSCO, 2004).

O ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), ou ácido de bateria, é um líquido corrosivo para os tecidos do corpo humano. A inalação dos vapores pode causar severos danos aos pulmões, severas queimaduras e atingir os olhos resultando em cegueira. Portanto, tanto os metais pesados quanto o ácido sulfúrico são sérios poluentes ao meio ambiente, porque causam graves degradações na fauna e na flora do meio. Pode-se salientar que a principal contaminação do meio ambiente é causada pela atividade industrial (BOCCHI, 2000).

As interações dos metais pesados com o meio podem acontecer através de adsorção, reações de troca catiônica e por complexação. As reações de complexação afetam profundamente a geoquímica dos íons metálicos, modificando a sua solubilidade, carga e potencial redox (BEZERRA, 2009). No entanto, a troca iônica é uma reação reversível em que íons (cátions ou ânions) de uma solução são substituídos por outro, de carga análoga, ligado a uma partícula sólida imóvel (HERNANDEZ-MONTOYA *et al.*, 2013). E, a adsorção é um método simples, economicamente favorável, viável e universal para a melhoria da qualidade da água e pode ser usado para remover uma grande variedade de poluentes. O desenvolvimento de adsorventes de baixo custo levou ao crescimento rápido do interesse de pesquisas neste campo (TOVAR-GOMEZ *et al.*, 2012). O fenômeno físico-químico de adsorção ocorre quando o componente em uma fase gasosa ou líquida (adsorvatos) é transferido para a superfície de uma fase sólida (adsorvente).

Recursos naturais sem tratamentos prévios, como solos argilosos ferruginosos ricos em substâncias húmicas, e submetidos a tratamentos, tendo-se como exemplos zeólitas naturais e argilas, possuem ampla aplicação em catálise heterogênea e utilização como adsorventes. Alguns materiais naturais são empregados para serem adsorventes de poluentes, tais como: carvão ativado, esponjas (algas, micro-organismos, bagaço de cana, resíduo de maçã, casca de amendoim, soja, arroz, e algodão) e argilas (vermiculite, mica, caulinita e esmectita) (TARLEY, 2003).

O carvão ativado (C.A.) é um material poroso, de forma microcristalina, submetido a tratamento térmico para aumentar a sua porosidade interna. É muito usado no tratamento de efluentes na adsorção em fase líquida de moléculas orgânicas que causam sabor, odor e toxicidade (SILVA *et al.*, 2014).

As esponjas são consideradas, em alguns casos, resíduos agroindustriais que causam problemas ambientais, dependendo do volume produzido, apresentando baixo custo e fácil obtenção. Como materiais naturais, as esponjas são constituídas, basicamente, por macromoléculas como substâncias húmicas e fúlvicas, lignina, celulose, hemicelulose e proteínas (TARLEY, 2003).

As argilas são empregadas numa série de produtos acabados, por possuir propriedades de sorção, pela abundância e por ser de fácil manuseio. Apresentam propriedades adsorventes, podendo ser utilizadas como: peneiras moleculares, agentes descorantes e clarificantes de óleos vegetais e minerais, suportes catalíticos, agentes de filtração, adsorventes de óleos em água e de metais pesados. Entretanto, seu uso na adsorção depende de diversos fatores, tais como: pH, tipo e concentração do metal adsorvido e tempo de adsorção (SANTOS *et al.*, 2002).

As propriedades de sorção dos adsorventes são, devido à presença de alguns grupos funcionais como, por exemplo: grupos carboxilas, hidroxilas e amina, os quais têm elevada afinidade por íons metálicos. Pesquisas nesta área de adsorção são realizadas no intuito de explorar a síntese e modificar vários adsorventes, a fim de aumentar a capacidade de adsorção, a seletividade, o caráter mecânico e a recuperação fácil (LI, 2011).

Em geral, os estudos de adsorção realizados para a remoção de metais pesados são analisados através de sistemas de monocomponentes e, uma atenção limitada tem sido dada para o estudo dos sistemas multicomponentes. Os estudos de adsorção multi-componentes são úteis para identificar os efeitos competitivos de vários poluentes no desempenho do adsorvente (DAL BOSCO, 2004).

No município de Belo Jardim, Pernambuco, a 190 km a oeste do Recife com área de 648 km² e população de 70.963 habitantes (IBGE, 2009), existem várias fabriquetas de fundição de carcaças de baterias e uma empresa brasileira de grande porte, a Baterias Moura, que produz acumuladores elétricos para os mercados automotivo, náutico, logístico, de telecomunicações, de sistemas no-break e de energia alternativa. É a maior empresa no segmento de acumuladores da América Latina. Possui capital 100% nacional e um parque industrial composto por seis fábricas (quatro em Belo Jardim - PE, uma em Itapetininga - SP e uma em Pilar - Argentina) e uma capacidade de produção anual que ultrapassa cinco milhões de unidades (SILVA *et al.*, 2011).

As técnicas tradicionais de remoção dos metais pesados são inadequadas para a descontaminação de grandes volumes em baixas concentrações, devido à baixa eficiência operacional e aos elevados custos de extração resultante deste processo. Alguns métodos alternativos vêm sendo analisados, tais como: a eletrodialise, a osmose reversa, a ultrafiltração e a adsorção em materiais naturais, que promovam a retenção seletiva e reversível de cátions metálicos (JIMENEZ, 2004).

O equilíbrio de adsorção é um requisito essencial para obtenção de informações relevantes sobre projeto e análise de um processo de separação por adsorção. Aplicando

modelagem com equações de isotermas, pode ser expressa na forma matemática, e a capacidade máxima de adsorção de um adsorvente pode ser calculada através dos dados experimentais (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

1.1 OBJETIVOS

Este trabalho foi desenvolvido de acordo com os seguintes objetivos:

1.1.1 Objetivo Geral - estudar a remoção de metais pesados da solução de bateria automotiva com o seu tempo de vida esgotado, através de processos adsorptivos, utilizando carvão ativado e/ou argila esmectita funcionalizada. Desta forma, recuperar o ácido sulfúrico para ser reutilizado, com isso reter ou minimizar a agressão ambiental e diminuir os gastos na aquisição da matéria prima (H_2SO_4), para o processo de fabricação das baterias automotivas. Em adição, desenvolver as modelagens cinéticas dos processos.

1.1.2 Objetivos Específicos

- ❖ Processo de remoção da solução de bateria automotiva (bateria chumbo-ácido), com seu tempo de vida esgotado, os metais pesados por adsorção, através do carvão ativado e/ou argila esmectita funcionalizada.
- ❖ Caracterização dos adsorventes: Argila Esmectita e Carvão Ativado.
- ❖ Tratamento da Argila Esmectita *In Natura*, com a finalidade de aumentar a capacidade adsorptiva.
- ❖ Obtenção das isotermas do equilíbrio de adsorção monocomponente e multicomponentes (bicomponentes, tricomponentes e tetracomponentes).
- ❖ Estudo da cinética de adsorção do processo de remoção dos metais via sistema batelada para os sistemas monocomponentes, bicomponentes, tricomponentes e tetracomponentes.
- ❖ Realizar a modelagem cinética do equilíbrio de adsorção, monocomponente e multicomponentes.

2 REVISÃO DE LITERATURA

Abrange vários assuntos, os quais podem destacar: as baterias, adsorventes, processo de remoção dos metais em meio aquoso, fundamentos dos processos de adsorção e modelagem do processo adsorptivo.

2.1 BATERIAS

As baterias fazem parte do nosso dia-a-dia, que ao longo do tempo e em conjunto, grandes nomes da ciência, construíram as teorias e os experimentos que serviram de base para toda a tecnologia das baterias que temos hoje.

2.1.1 Origem

A palavra *bateria* teve origem em 1748, quando Benjamin Franklin introduziu o termo nos estudos de eletricidade, referindo-se a uma série de capacitores conectados. Este termo é anterior à invenção da pilha de Alessandro Volta, que contém apenas uma célula voltaica (KARASINSKI *et al.*, 2003).

Luigi Galvani, médico e físico italiano, em 1780, descobriu durante a dissecação de rãs em uma investigação científica, o efeito elétrico. O anfíbio era fixado através de um gancho de latão e ao tocar a perna da rã com um bisturi de ferro, a perna da rã já morta e dissecada se mexia (CARNEIRO *et al.*, 2017).

Alessandro Volta, físico e matemático italiano, em 1793, interpretou corretamente o que estava acontecendo: a eletricidade provinha do contato elétrico entre dois metais diferentes através de um eletrólito. Com isso, a conexão entre a eletricidade e a química teve início (BOCCHI *et al.*, 2000).

Em 1800, Volta inventou a primeira pilha elétrica, que possibilitou o uso da eletricidade em experimentos químicos. Também em 1800, Nicholson e Carlisle, através da eletrólise, decompôs a água (H_2O) em seus elementos e, foi possível dizer que a água era composta de duas partes: uma positiva, com moléculas de hidrogênio; e outra negativa, com moléculas de oxigênio (BOCCHI *et al.*, 2000).

Humphry Davy, químico inglês, em 1807, descobriu através da eletrólise diversos novos metais, em especial, o sódio, o potássio e os metais alcalinos. Quem deu continuidade

aos trabalhos de Davy foi seu assistente, Michael Faraday. Em 1812, o químico sueco, Jacob Berzelius, propôs que todos os átomos deveriam possuir carga. O hidrogênio e os metais teriam carga positiva e os não metais seriam negativos (KARASINSKI *et al.*, 2003).

Na década de 1830, Faraday tratou a eletrólise de maneira quantitativa, prevendo com exatidão a massa dos elementos químicos produzidos em função da quantidade de eletricidade que atravessava a solução. Baseado nos trabalhos de Faraday e de outros físicos, como o escocês James Clerk Maxwell que desenvolveu, na década de 1850, uma teoria que explica todos os fenômenos eletromagnéticos clássicos (MOURA, 1996).

Somente no final do século XIX, com a descoberta do elétron pelo cientista inglês J. J. Thompson, a eletricidade passou a ser compreendida como se vê hoje. Os átomos, moléculas e toda a química moderna são baseados nos princípios da Mecânica Quântica desenvolvida por Werner Heisenberg, Erwin Schrödinger e muitos outros na primeira metade do século XX. Através da Química Quântica, é possível explicar, praticamente, todos os fenômenos químicos, incluindo reações e ligações químicas (KARASINSKI *et al.*, 2003).

2.1.2 Definição

Bateria é um acumulador de energia que transforma energia química em energia elétrica e vice-versa, normalmente por meio de uma reação de oxi-redução. A energia química é resultante da configuração estrutural dos átomos ou moléculas, e a energia armazenada é modificada quando ocorre uma reação química alterando o conteúdo energético das novas substâncias formadas. No entanto, a energia química pode ser transformada em outros tipos de energia: térmica, luminosa e elétrica (BENAION; BALANI, 2010).

Para que ocorra a transformação da energia química em energia elétrica, é necessário que ocorra a transferência de elétrons de uma espécie para outra. Na reação de oxi-redução, essa corrente flui internamente; enquanto que nas pilhas e baterias é criado um caminho externo para a passagem da corrente elétrica, no qual pode ser conectado a aparelhos ou equipamentos (KARASINSKI *et al.*, 2003).

2.1.3 Tipos de Baterias

Existem dois tipos de baterias: as primárias que são descartáveis e as secundárias que são recarregáveis (Tabela 1) (CASTRO *et al.*, 2013). As baterias recarregáveis são utilizadas em equipamentos portáteis: celulares, telefones sem fio, *laptops* e máquinas fotográficas, além dos automóveis. Nos automóveis convencionais, a bateria é responsável por alimentar os sistemas elétricos e eletrônicos. O tipo mais freqüente nos automóveis é a bateria de chumbo-ácido (PbA), marcadas em azul na Tabela 1, embora veículos elétricos e híbridos, em comercialização, utilizem outras tecnologias (CARNEIRO *et al.*, 2017).

Um automóvel pode conter ainda outros tipos de baterias. Os sistemas de abertura sem chave, que permitem o destravamento das portas a distância por meio de um clique em um botão na chave/chaveiro do carro, funções de memória (ex. relógio), sensores de pressão dos pneus utilizam, normalmente, uma bateria de lítio em formato de botão (CASTRO *et al.*, 2013).

Tabela 1 – Tipos de baterias primárias/secundárias e suas aplicações.

	Tipo de bateria	Formato	Exemplos de aplicações
Baterias primárias (descartáveis)	Bateria de zinco-carbono	Cilíndrica ou retangular	Equipamentos portáteis (controles remotos, lanternas, relógios, rádios, brinquedos, etc.)
	Bateria alcalina de dióxido de magnésio e zinco	Cilíndrica ou retangular	Equipamentos portáteis (controles remotos, lanternas, relógios, rádios, brinquedos, etc.)
	Bateria primária de níquel	Cilíndrica	Câmeras digitais, MP3 <i>players</i>
	Bateria primária de lítio	Cilíndrica, botão, pino ou em módulos	Câmeras digitais compactas, PDA, relógios
	Pilha alcalina de botão	Botão	Jogos e brinquedos eletrônicos portáteis, alarmes de segurança
	Pilha de óxido de prata e zinco	Botão	Termômetros digitais, relógios
	Pilha de zinco-ar	Botão	Aparelhos de audição
Baterias secundárias (recarregáveis)	Pilha de óxido de mercúrio	Botão	Aparelhos de audição
	Bateria de níquel-cádmio	Cilíndrica, retangular ou em módulos	Equipamentos portáteis (controles remotos, lanternas, relógios, rádios, brinquedos, etc.), telefones sem fio, ferramentas, luzes de emergência
	Bateria de níquel-hidreto metálico	Cilíndrica, retangular ou em módulos	Equipamentos portáteis (controles remotos, lanternas, relógios, rádios, brinquedos, etc.), telefones sem fio, bicicletas elétricas, veículos híbridos
	Bateria de íon-lítio	Cilíndrica, retangular, botão ou em módulos	Incorporadas a equipamentos (barbeadores elétricos, MP3 <i>players</i> , PDA), telefones celulares, filmadoras, câmeras digitais, bicicletas elétricas, ferramentas, jogos eletrônicos, veículos híbridos e elétricos
	Baterias de chumbo-ácido	Retangular	Automóveis, motocicletas, ônibus, caminhões, máquinas agrícolas, empilhadeiras

Fonte: Castro *et al.*, (2013).

Tabela 2 – Principais fabricantes de baterias automotivas instaladas no Brasil.

Empresa	Marcas	Origem do capital	Localização	Aplicações das baterias	Mercados de Atuação	Porte estimado
Moura	Moura e Zetta	Brasil	Belo Jardim (PE) e Itapetininga (SP)	Veículos, motos, barcos, estacionárias e tracionárias	OEM, reposição e exportação	Grande
Johnson Controls	Heliar, Bosch, Optima, Varta, Freedom	EUA	Sorocaba (SP)	Veículos, motos, barcos, estacionárias e tracionárias	OEM, reposição e exportação	Grande
Ajax	Ajax	Brasil	Bauru (SP)	Veículos, motos, barcos, estacionárias e som automotivo	Reposição e exportação	Médio
Cral	Cral	Brasil	Bauru (SP)	Veículos e tracionárias	Reposição e exportação	Médio
Tudor	Tudor	Brasil	Bauru (SP) e Governador Valadares (MG)	Veículos, motos, estacionárias, tracionárias e som automotivo	Reposição e exportação	Médio
Baterax	Baterax, Woltrax e Energex	Brasil	Umuarama (PR)	Veículo e som automotivo	Reposição	Pequeno
Camarotto	Camarotto	Brasil	Marmeleiro (PR)	n.d.	Reposição	Pequeno
Eletran	Eletran	Brasil	Apucarana (PR)	Veículos, tracionária e som automotivo	Reposição	Pequeno
Enerbrax	Route	Brasil	Bauru (SP)	Motos e <i>jet ski</i>	Reposição e exportação	Pequeno
GNB	Reifor, Herbo e Yokohama	Brasil	Londrina (PR)	Veículos, estacionária, tracionária e som automotivo	Reposição e exportação	Pequeno
Inbracell	Excell	Brasil	Cachoeirinha (RS)	Veículos e tracionária	Reposição e exportação	Pequeno
Júpiter	Júpiter	Brasil	Cianorte (PR)	Veículos, estacionária, tracionária e som automotivo	Reposição	Pequeno
Kania	Kondor, Fort Light e Dutra	Brasil	Rafard (SP)	Veículos e tracionária	Reposição	Pequeno
Newpower	Fulguris	Brasil	Guarulhos (SP)	Estacionárias, tracionárias e indústrias especiais	Reposição e exportação	Pequeno
Pioneiro	Pioneiro, Piovox, Conectiva e Arazzo	Brasil	Treze Tílias (SC)	Veículos, motos, estacionária e som automotivo	Reposição	Pequeno
Ranger	Extranger	Brasil	Apucarana (PR)	Veículos, tracionária e som automotivo	Reposição	Pequeno
Rondopar	Max, Fox, Impact e Prac	Brasil	Londrina (PR)	Veículos, motos, barcos, estacionárias e som automotivo	Reposição e exportação	Pequeno

n.d. = não disponível.

Fonte: Batista (2012).

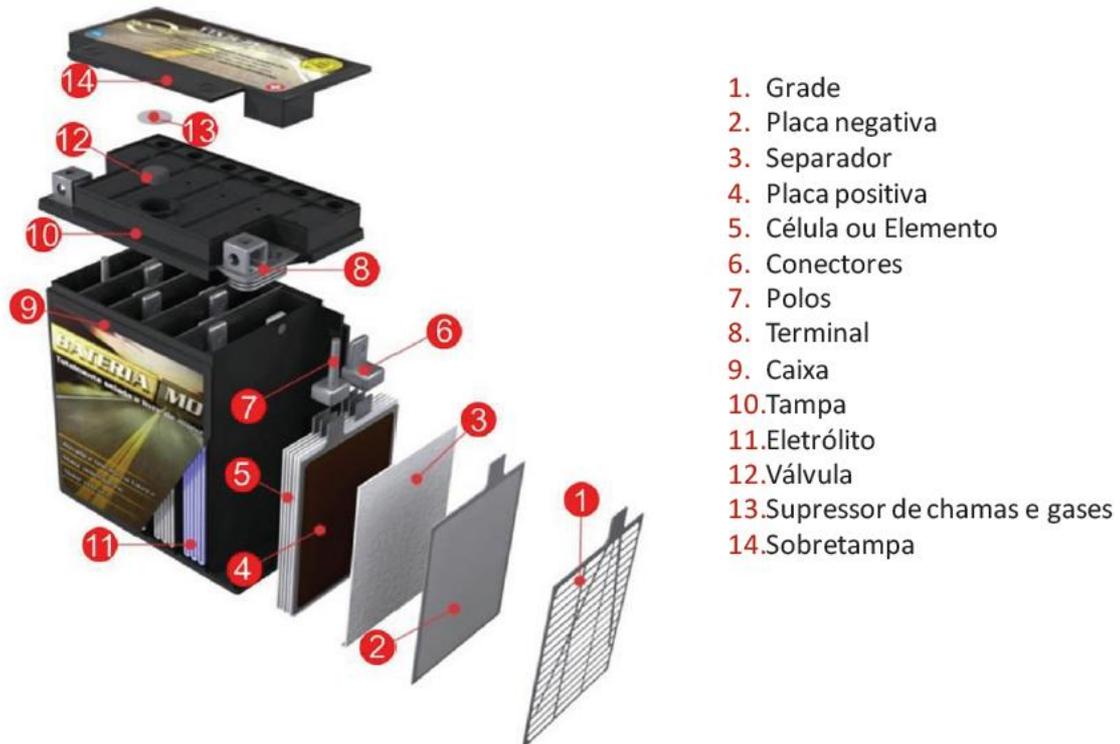
O presente trabalho se limita a abordar as baterias enquadradas como autopeças, as convencionais (PbA), que equipam os automóveis com motor de combustão interna e movidos a gasolina ou álcool. As baterias de chumbo-ácido são baterias duráveis e por isso são escolhidas para o uso em automóveis.

A indústria brasileira de baterias automotivas é totalmente concentrada na produção do tipo PbA; sendo as Baterias Moura a maior empresa de capital nacional no setor, em Pernambuco, mas os Estados de São Paulo e Paraná concentram as atividades no Brasil. A Tabela 2 apresenta os principais fabricantes, marcas, aplicações e os mercados de atuação das empresas.

2.1.4 Bateria Chumbo-Ácido

Na Figura 1 são apresentados os componentes básicos de uma bateria do tipo chumbo-ácido.

Figura 1 – Componentes básicos de uma bateria chumbo-ácido.



Fonte: Carneiro *et. al.*, (2017)

A definição de cada componente se encontra apresentada a seguir:

1. *Grade* – tem a função de segurar o material ativo e conduzir eletricidade entre o material ativo e os terminais celulares. Sua composição pode ser por materiais não metálicos, porém necessitam ser eletricamente condutivos. Ligas de alumínio, cobre e prata são melhores condutores do que o chumbo, no entanto, esses condutores não são resistentes ao eletrólito de ácido sulfúrico, além do custo ser mais elevado.

O chumbo puro inibe a evolução de gases na bateria, mas diminui a resistência mecânica e o tempo de vida útil, por este motivo, as ligas de chumbo passaram a ser utilizadas. Inicialmente usava-se uma liga com 11,2% de antimônio (Sb) que apresentava boas propriedades eutéticas, porém favorecia a decomposição da água na bateria. O oxigênio e o hidrogênio produzidos arrastavam gotículas da solução de ácido sulfúrico e as baterias ficavam secas. Por esse motivo, a concentração de Sb foi diminuída e substituída por outros elementos como: estanho, que melhora a fluidez da liga; cobre, que melhora a condutividade; e o selênio, que torna a liga mais resistente a corrosão (CAETANO *et al.*, 2011).

Atualmente, passou a ser utilizada também, uma liga de chumbo-cálcio, reduzindo o consumo de água e permitindo a construção de baterias seladas, as quais não necessitam de adição de água. Este sistema se utiliza de ácidos menos concentrados e com isso inibe a evaporação de gotículas do ácido, aumentando assim a eficiência na carga das baterias (CARNEIRO *et al.*, 2017).

2. *Placa negativa* – são grades de chumbo metálico (Pb), empastadas com uma massa ativa composta de água, solução de ácido sulfúrico, óxido de chumbo, fibras acrílicas e uma mistura de ligninosulfonato de chumbo, que produz um aumento da área superficial da massa ativa.

Para aumentar a condutividade elétrica da massa ativa no final da descarga, as placas negativas possuem também, sulfato de bário e negro de fumo. Além disso, esses compostos servem para assegurar a massa na grade e garantir a redução de óxido a chumbo esponjoso, além de boa porosidade (BENAION; BALANI, 2010).

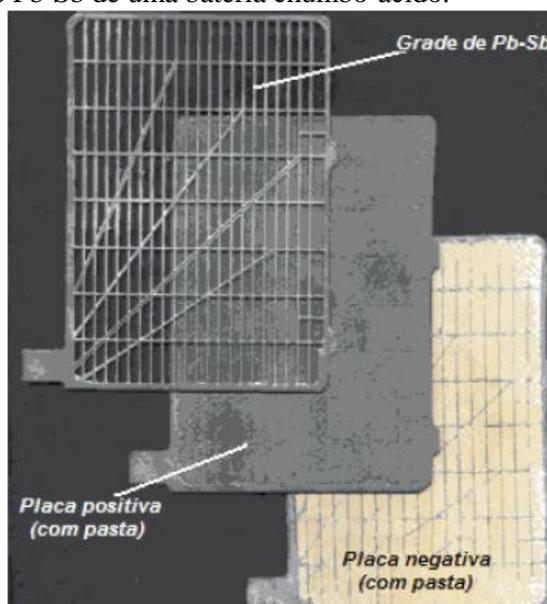
3. *Separador* – sua finalidade é de separar as placas para não haver contato entre elas, devido à diferença de polaridade, no entanto, as placas precisam ficar próximas, de modo a reduzir a resistência interna. Os separadores, além de evitar a ocorrência de curtos circuitos, também mantêm uma reserva de eletrólito no espaço entre as placas, facilitando a

condutividade eletrolítica. A placa positiva necessita de 1,6 vezes mais ácido que a placa negativa, porque favorece a reação de carga e descarga no eletrodo. Por esse motivo, o separador possui ranhuras em um de seus lados que é colocado próximo às placas positivas, garantido, assim, uma maior quantidade do ácido. Os separadores, atualmente, são de polietileno microporosos, que possuem uma alta resistência mecânica, baixa resistência elétrica, estabilidade química e baixo custo.

4. *Placa positiva* – são grades de chumbo recobertas sob pressão por uma pasta composta de água, óxido de chumbo, solução de ácido sulfúrico e fibras resistentes ao contato com a solução. As fibras asseguram a aderência da massa na grade e também auxiliam na oxidação do óxido para o dióxido de chumbo, devido a sua absorção de água.

Na Figura 2 são apresentados, em detalhes, os componentes: placa positiva, placa negativa e a grade de Pb-Sb, de uma bateria chumbo-ácido.

Figura 2 – Placa positiva, placa negativa e a grade de Pb-Sb de uma bateria chumbo-ácido.



Fonte: Benaion; Balani (2010).

5. *Célula ou Elemento* – é um vaso contendo o eletrólito, as placas positivas, as placas negativas e os separadores. Cada célula possui uma voltagem nominal de 2 V. A bateria convencional de chumbo-ácido apresenta seis células de 2 V ligadas em série, resultando em uma tensão de 12 V.

6. *Conectores* – têm a função de ligar as células das baterias em série. São produzidos em diferentes ligas de chumbo, sendo as mais comuns Pb-Sb e Pb-Sn.

7. *Pólos* – se destinam a interligar todas as placas das células em série com a mesma polaridade ao terminal externo, para que ocorra a passagem da corrente elétrica. É um condutor metálico em liga de Pb-Sn.

8. *Terminal* – Peça metálica de Pb-Sb que faz a ligação elétrica externa da bateria.

9. *Caixa* – contém vasos independentes com função de acondicionar as células. É inerte ao eletrólito e apresenta resistência ao impacto, usados para sua confecção os polímeros sintéticos.

10. *Tampa* – tem a função de isolar as células e o eletrólito da bateria do meio externo, além de impedir a entrada de contaminantes.

11. *Eletrólito* – é composto por uma solução de ácido sulfúrico de concentração entre $1,260 \text{ g.cm}^{-3}$ e $1,280 \text{ g.cm}^{-3}$ a 25°C . Os eletrólitos mais concentrados atacam os separadores, conectores e outros componentes e os menos concentrados não são suficientemente condutores, principalmente, na fase final da descarga. No Brasil, é utilizado um eletrólito de menor concentração variando entre $1,200$ e $1,220 \text{ g.cm}^{-3}$. Uma propriedade muito importante do eletrólito é que durante a descarga, a densidade do mesmo decresce, do valor inicial (em condição totalmente carregada), até o valor final (em condição totalmente descarregada), numa proporção equivalente à quantidade de ampères-horas descarregados. Desta forma o valor da concentração do eletrólito é uma maneira de testar o estado de carga de uma bateria (KARASINSKI *et. al.*, 2003).

12. *Válvula* – é um dispositivo de borracha que impede a entrada de ar externo e regula a pressão interna através da liberação de gases gerados nas reações químicas.

13. *Supressor de chamas e gases* – dispositivo de segurança para liberação dos gases de hidrogênio que é altamente inflamável e inibição quanto ao acesso de faíscas e chamas para o interior da bateria.

14. *Sobretampa* – possui o desenho semelhante da tampa na qual fica selada e auxilia no direcionamento dos gases gerados. Contém pastilhas anti-chamas impedindo eventuais faíscas que podem gerar uma explosão.

2.1.5 Aditivos que Compõem as Ligas das Baterias

São vários os aditivos que compõem as ligas das baterias e, cada um tem uma finalidade específica para melhorar o desempenho, por exemplo (BENAION; BALANI, 2010):

❖ *Cálcio*: serve como endurecedor da placa, facilita a construção, diminui a “ciclagem”, diminui a migração do chumbo da placa positiva para a negativa. A gaseificação do eletrólito na recarga é menor com seu uso. Como desvantagem, o uso do cálcio provoca má distribuição da densidade dentro do elemento e o crescimento da placa positiva é maior do que quando usado com outros tipos de aditivos como, por exemplo, o antimônio.

❖ *Antimônio*: é utilizado porque permite maior resistência mecânica da placa positiva quanto ao ataque pelo ácido.

❖ *Selênio e cobre*: diminuem a granulometria e o ponto eutético da liga Pb-Sb, ou seja, com isso se usa menos energia para derreter a liga, pois a temperatura de fusão baixa de 327 °C para 300 °C.

❖ *Dióxido de silício (SiO_2)*: é utilizado porque possui alta porosidade, funcionando como um reservatório, ao mesmo tempo que aumenta a área de contato com o eletrólito.

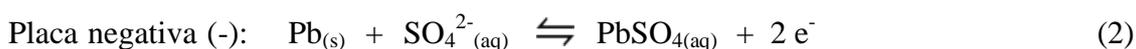
❖ *Fibra de celulose*: é adicionada à pasta de chumbo para transmitir por capilaridade o eletrólito para o interior da placa.

❖ *Sulfato de bário ($BaSO_4$)*: absorve o sulfato de chumbo e permite que não haja diminuição da área de contato da placa negativa. É utilizado em conjunto com a lignina (lignosulfato de sódio), a qual permite que o sulfato de bário libere o chumbo para a parte ativa e não para o fundo do acumulador quando ocorre a recarga.

2.1.6 Funcionamento da Bateria Chumbo-Ácido

Quando o circuito externo é fechado, conectando eletricamente os terminais, a bateria entra em funcionamento (descarga). A solução eletrolítica reage com o chumbo esponjoso

causando reação de oxidação e reage com o dióxido de chumbo causando reação de redução, das placas negativas e positivas, respectivamente. A eletricidade é gerada devido à diferença de potencial elétrico e pode variar com a temperatura, concentração e pressão. Na bateria, o chumbo é o ânodo enquanto que o dióxido de chumbo é o cátodo. As reações que acontecem durante a descarga são representadas a seguir (BENAION; BALANI, 2010):



Na bateria chumbo-ácido, a reação de redução produz sulfato de chumbo a partir de dióxido de chumbo conforme apresenta a Equação (1), enquanto que, a reação de oxidação que envolve a conversão do chumbo em sulfato de chumbo ocorre conforme a Equação (2). A reação global, de descarga da célula, é a reação de duplo sulfato apresentada na Equação (3) (CARNEIRO *et. al.*, 2017).

No processo de descarga, o chumbo do material ativo das placas positivas (PbO_2) se combina com os íons sulfato (SO_4^{2-}) do ácido sulfúrico, formando nas placas positivas o sulfato de chumbo (PbSO_4). Ao mesmo tempo, ocorre uma reação similar nas placas negativas onde o chumbo esponjoso (Pb) se combina com os íons SO_4^{2-} do ácido, formando também sulfato de chumbo, que é insolúvel e adere aos eletrodos. Desta forma, ambas as reações consomem o sulfato (SO_4^{2-}) do ácido, fazendo com que haja cada vez menos ácido sulfúrico na solução, portanto, quanto mais descarregada estiver a bateria menos denso será seu eletrólito (BENAION; BALANI, 2010).

Quando as superfícies das duas placas ficam completamente cobertas com sulfato de chumbo, a bateria está descarregada. No entanto, a reação química é reversível. Se for aplicada uma corrente na voltagem correta à bateria, o chumbo e o dióxido de chumbo se formam novamente; os eletrodos voltam ao seu estado original e o ácido sulfúrico é regenerado, sendo possível usar a bateria por várias vezes (BENAION; BALANI, 2010). No entanto, no processo de carga, a eletrólise da água do eletrólito produz oxigênio no eletrodo positivo e hidrogênio no eletrodo negativo. Isto significa que nas baterias ventiladas há perda de água e, como consequência, é necessária a reposição de água durante a vida útil.

Enquanto nas baterias ventiladas os gases escapam para a atmosfera, nas baterias reguladas a válvula, o oxigênio gerado na carga se difunde através do eletrólito gelificado até

a placa negativa onde, mediante uma seqüência de reações químicas e eletroquímicas, novamente, incorpora no eletrólito. Durante a carga, o primeiro que se produz é o oxigênio e, o hidrogênio é produzido quando a placa negativa está praticamente carregada. Este espaço de tempo pequeno entre a produção de oxigênio e a produção de hidrogênio é devido à baixa eficiência de carga da placa positiva. As reações químicas mais importantes são (KARASINSKI *et. al.*, 2003):

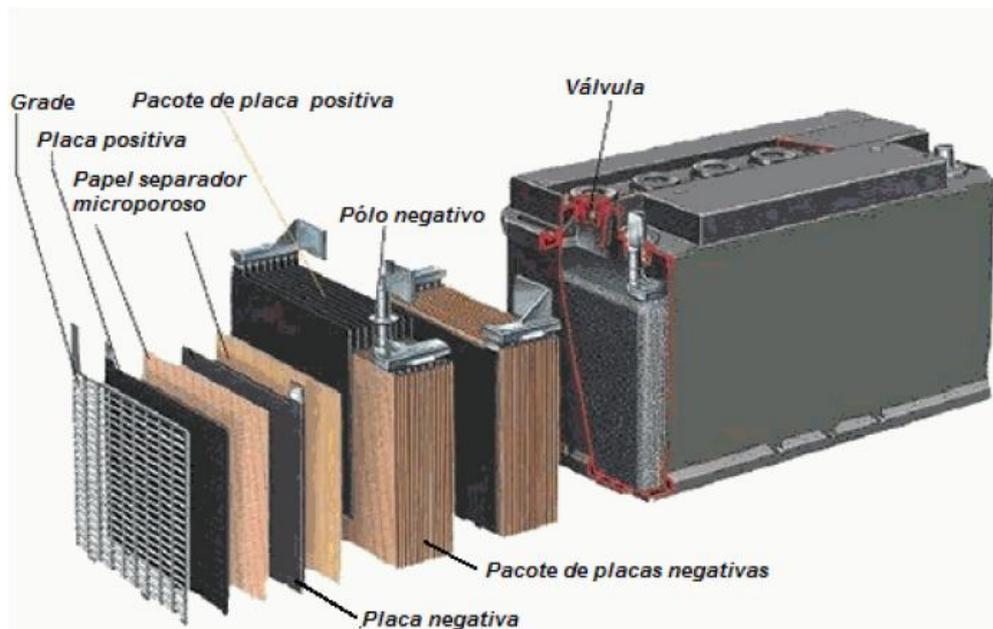


Uma bateria poderá ficar inutilizada devido a alguns motivos: incrustação de sulfato nas placas, de modo a impedir que a corrente de carga as atravesse; desprendimento da matéria ativa das placas e vazamento entre os elementos que possa causar um curto circuito (BENAION; BALANI, 2010).

2.1.7 Impurezas na Solução de Bateria

Normalmente são encontrados vários metais pesados no eletrólito e na bateria, principalmente, ao final do ciclo de vida. As peças que compõem uma bateria são apresentadas na Figura 3.

Figura 3 – Esquema de bateria chumbo-ácido.



Fonte: Benaion; Balani, (2010).

Os elementos de maior concentração nas ligas que compõem as peças de uma bateria automotiva, como um todo, se encontram na Tabela 3.

Tabela 3 – Composição típica de bateria automotiva

Elementos	%
Pb	71,20
SO ₄	18,10
Sb	0,30
Ca	0,40
SiO ₂	0,14
As	< 0,04
Sn	< 0,10

Fonte: Medina (2003).

Os metais pesados estão em um grupo de elementos naturais que apresentam densidade igual ou acima de 5000 kg.m⁻³. Em química ambiental, esses elementos são também chamados elementos tóxicos, porém nem todo elemento tóxico é pesado, como é o caso dos ametais. Os íons As, Cd, Cr, Cu, Hg, Sb, Pb, Zn, Fe, Mn e Ni, são micronutrientes enquadrados na lista dos metais pesados, mas sua disponibilidade e a concentração são os

parâmetros que limitam sua toxidez, sendo os elementos Cd, Hg, Cu, Zn e Pb os mais perigosos, devido à toxicidade e ao potencial de acumulação (OLIVEIRA *et al.*, 2010).

Em baixas concentrações, alguns metais pesados podem ter papéis fisiológicos essenciais, mas os efeitos serão adversos quando em concentrações altas. Esses metais diferem de outros agentes tóxicos porque são biocumulativos, ou seja, não são eliminados pelo organismo dos seres vivos (DAL BOSCO *et. al.*, 2004).

As impurezas (metais pesados) contidas no eletrólito e no ácido sulfúrico concentrado têm seus teores máximos pré-determinados e devem respeitar os valores tabelados apresentados nas Tabelas 4 e 5 (KARASINSKI *et. al.*, 2003).

Tabela 4 – Teor máximo de impurezas permitido no ácido sulfúrico concentrado.

IMPUREZAS	DENOMINAÇÃO	MÁXIMO ADMISSÍVEL	
		%	mg.L ⁻¹
Ferro	Fe	0,005	90,00
Cobre	Cu	0,000008	1,50
Halogenetos totais como cloretos	Cl ⁻	0,001	18,40
Nitratos	NO ₃ ⁻	0,0005	9,00
Resíduo fixo	-	0,03	550,00

Fonte: Karasinski *et. al.*, (2003)

Tabela 5 – Teor máximo de impurezas permitido no eletrólito com densidade 1,210 g.cm⁻³ a 25°C.

IMPUREZAS	DENOMINAÇÃO	MÁXIMO ADMISSÍVEL			
		Para enchimento		Em Operação-Carregado	
		%	mg.L ⁻¹	%	mg.L ⁻¹
Ferro	Fe	0,0025	30,00	0,0082	0,00
Anidrido Sulfuroso	SO ₂	0,0013	16,00	0,0013	16,00
Arsênio	As	0,00008	1,00	0,00025	3,00
Antimônio	Sb	0,00008	1,00	0,00083	10,00
Manganês	Mn	0,000016	0,20	0,000016	0,20
Cobre	Cu	0,000041	0,50	Ausente	Ausente
Estanho	Sn	0,00008	1,00	0,00025	3,00
Bismuto	Bi	0,00008	1,00	0,00025	3,00
Cromo	Cr	0,000016	0,20	0,000016	0,20
Níquel	Ni	0,00008	1,00	0,00008	1,00
Cobalto	Co	0,00008	1,00	0,00008	1,00
Platina	Pt	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente
Titânio	Ti	0,000016	0,20	0,000016	0,20
Halogenetos totais como cloretos	Cl ⁻	0,0004	5,00	0,0165	200,00
Nitrogênio como Amônia	NH ⁺	0,004	50,00	0,004	50,00
Nitrogênio como Nitratos	NO ₃ ⁻	0,00008	10,00	0,0008	10,00
Resíduo fixo	-	0,02	250,00	0,066	800,00
Subst. orgânicas oxidáveis	KMnO ₄	0,0025	30,00	0,0025	30,00

Fonte: Karasinski *et. al.*, (2003)

Os metais pesados contidos na solução das baterias são determinados e quantificados por espectrofotometria de absorção atômica. Atualmente tem sido extensivamente estudado a adsorção individual dos metais pesados a partir de uma solução aquosa usando zeólitas, argilas, carvão ativado e outros materiais como adsorventes.

2.2 ADSORVENTES

Para cada substância a ser adsorvida em um meio, existe um adsorvente com capacidade adsorptiva mais adequada ao processo.

2.2.1 Definição

Os adsorventes são substâncias porosas (Tabela 6), que têm uma área superficial elevada ($\geq 1.000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), onde se processa a adsorção. A adsorção é o processo pelo qual átomos, moléculas ou íons são retidos na superfície de adsorventes (sólidos) através de interações de natureza química ou física.

Tabela 6 – Classificação dos poros de um adsorvente.

Classificação	Diâmetro médio dos poros (nm)	Volume poroso ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Superfície específica ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
Microporos	< 2	0,2 - 0,6	400 - 900
Mesoporos	2 - 50	0,02 - 0,1	20 - 70
Macroporos	> 50	0,2 - 0,8	0,5 - 2

Fonte: Muranaka (2010)

2.2.2 Tipos de Adsorventes

Entre os adsorventes mais utilizados encontram-se: o carvão ativado, zeólitas, biossorventes e os argilominerais (MOREIRA, 2010). As características desses materiais são:

❖ *Carvão ativado (CA)*: apresenta porosidade bastante desenvolvida, com capacidade de coletar seletivamente gases, líquidos ou impurezas no interior dos seus poros. Possui um excelente poder de clarificação, desodorização e purificação de líquidos e gases.

A sua produção envolve a carbonização e ativação (ou oxidação) ocasionando o desenvolvimento dos poros. A carbonização ou pirólise é realizada na ausência de ar, em temperaturas controladas entre $(500-800)^\circ\text{C}$, enquanto a ativação é realizada com gases oxidantes em temperaturas entre $(800-900)^\circ\text{C}$ (VALENCIA, 2007). Pode ser obtido através de uma variedade de materiais carbonáceos, incluindo, madeira, hulha, lignina e outros. Seu poder adsorvente é proveniente da alta área superficial e da presença de uma variedade de

grupos funcionais em sua superfície. O carvão ativado, apresenta uma estrutura de base gráffica em que os vértices e as bordas podem acomodar o oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, que se apresentam como grupos funcionais (GUILARDUCI *et al.*, 2006).

Possui uma larga superfície interna localizada dentro da rede de poros estreitos, onde a maior parte do processo de adsorção ocorrerá e cujo tamanho e forma dos poros também influenciam na seletividade da adsorção através do efeito de peneira molecular. Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC (1982), os poros podem ser classificados em função do diâmetro como: macroporos (maior que 50 nm); mesoporos (entre 2 e 50 nm); microporos secundários (entre 0,8 e 2 nm) e microporos primários (menor que 0,8 nm) (Tabela 7) (MURANAKA, 2010). O CA é quimicamente inerte e pode ser adquirido em pó ou granulado, apresentando larga aplicação como adsorvente, catalisador ou suporte de catalisador.

Tabela 7 – Classificação dos poros do carvão ativado.

Adsorventes	Macroporos	Mesoporos	Microporos	Microporos Primários
Carvão Ativado	> 50 nm	(2 - 50) nm	(0,8 - 2) nm	< 0,8 nm

Fonte: Muranaka (2010).

❖ *Zeólitas*: são qualquer mineral de um grupo abrangente de aluminossilicatos hidratados, brancos ou transparentes, de composição análoga à dos feldspatos, com sódio, cálcio e potássio (raramente bário e estrôncio) como seus metais principais.

Suas estruturas tridimensionais de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 possuem cavidades e canais regulares e de tamanhos moleculares, nos quais se encontram os cátions de compensação, moléculas de água ou outros adsorvatos. O desbalanceamento de cargas provocado pelo Al estrutural (trivalente) é compensado por cátions de metais alcalinos (Na^+ , K^+ , Rb^+ e Cs^+) e alcalinos terrosos (Mg^{2+} e Ca^{2+}), NH_4^+ , H_3O^+ , TMA^+ (tetrametilamônio) e outros cátions nitrogenados, terras raras e metais nobres, comprovando a sua propriedade de troca iônica (DAL BOSCO *et al.*, 2004).

A sua composição pode ser representada genericamente por $\text{M}_{x/n}\text{Al}_x\text{Si}_y\text{O}_{2(x+y)} \cdot w\text{H}_2\text{O}$, onde M é um cátion de valência n e (x+y) corresponde ao total de tetraedros na cela unitária da zeólita. O processo de troca iônica está diretamente relacionado à substituição dos cátions intersticiais M por cátions da solução. A troca iônica nas zeólitas depende dos fatores: natureza das espécies catiônicas (tamanho, carga e grau de hidratação), temperatura, concentração das espécies catiônicas na solução, espécies aniônicas associadas aos cátions em

solução, solvente empregado e característica estrutural da zeólita em questão (JIMENEZ *et. al.*, 2004).

❖ *Biossorventes*: são toda a biomassa ativa (com atividade metabólica) ou inativa (sem atividade metabólica) que são oriundos de vegetais, crustáceos, microorganismos ou animais. A retenção de íons metálicos em um biossorvente de origem vegetal está diretamente relacionado aos grupos funcionais químicos existentes na parede celular do biomaterial. Esses grupos funcionais químicos; como álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, fenóis e éteres, tendem a doar elétrons para o cátion metálico estabelecendo a ligação entre o íon metálico e o biossorvente (MOREIRA, 2010).

❖ *Argilas*: são formadas por rochas sedimentares, silicatos de alumínio de origem magmática, metamórfica ou sedimentar, portanto, fazem parte dos vários tipos de solos e são importantes constituintes da crosta terrestre (BALDUINO, 2016).

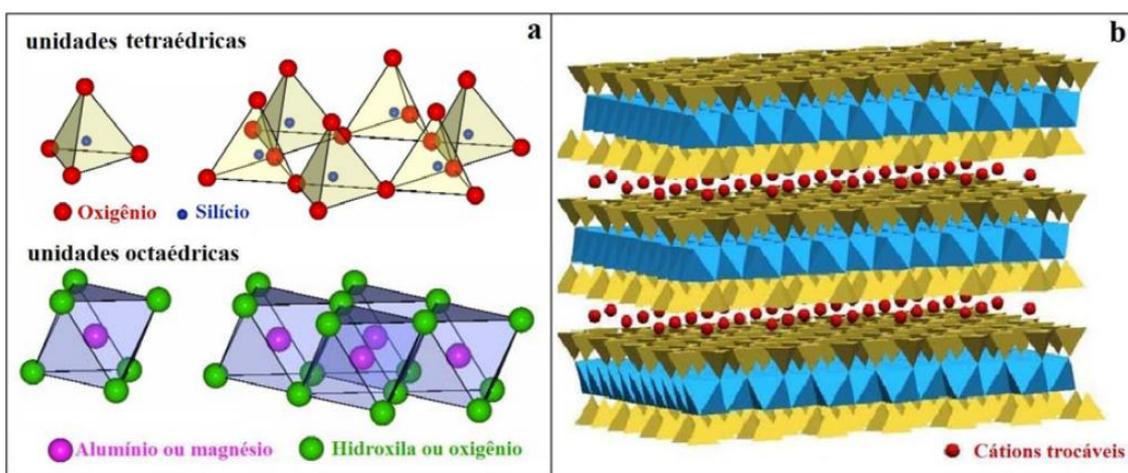
Segundo Teixeira-Neto e Teixeira-Neto (2009), as argilas são materiais naturais, terrosos, de granulação fina que, quando umedecidos com água, apresenta plasticidade. O termo argila refere-se às partículas do solo que possuem diâmetro inferior a 2 μm , que são os silicatos hidratados (lamelares) de magnésio e alumínio (filossilicatos), quartzo, feldspato, carbonatos, óxidos metálicos e matéria orgânica. O termo *argilominerais* é usado para designar os filossilicatos, que são hidrofílicos, o que dá a propriedade de plasticidade às argilas. Filossilicatos representam um grupo de minerais que são formados por compostos lamelares em que as camadas planas e estendidas estão ligadas por tetraedros de silício e oxigênio. É devido a esta formação que derivou o termo (*phylon*), que significa constituído por folhas.

As argilas possuem uma estrutura formada por lamelas cristalinas nanométricas bidimensionais. Cada lamela é formada pelo arranjo de dois tipos de folhas cristalinas, com estrutura octaédrica ou tetraédrica. Os diferentes tipos de argilas são definidos de acordo com a maneira com que as folhas tetraédricas e octaédricas se arranjam formando as lamelas. Estas estruturas podem ser observadas nas Figuras 4 a e 4 b.

A classificação das argilas está relacionada ao tipo de cátion presente na folha octaédrica. Se o cátion for bivalente (Ca^{2+} ou Mg^{2+}) todos os sítios octaédricos estarão ocupados e a argila será classificada como do tipo trioctaédrico. Para íons trivalentes (Al^{3+}), apenas 2/3 dos sítios estarão ocupados, denominando-se assim argilas do tipo dioctaédrico. A nomenclatura para os tipos de camadas é dada relacionando as folhas

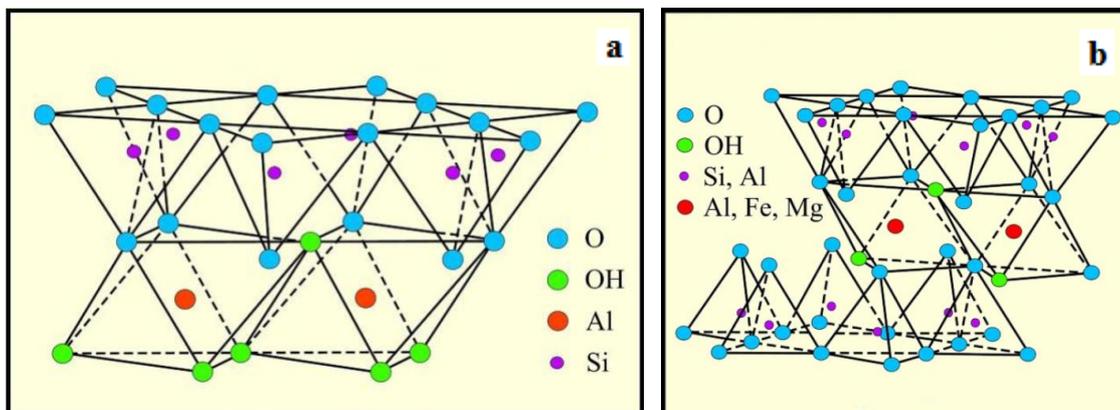
tetraédricas com as folhas octaédricas. Assim sendo, um argilomineral com camada 1:1 tem uma folha tetraédrica e uma folha octaédrica (ex: caulinita), enquanto que um argilomineral do tipo 2:1 apresenta duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica interna (ex: esmectita, vermiculita) (Figura 5) (AMARAL *et al.*, 2010).

Figura 4 – (a) Unidades da estrutura cristalina de uma esmectita (octaédrica e tetraédrica) e (b) Ilustração esquemática do empilhamento de camadas de uma argila 2:1, enfatizando os cátions trocáveis presentes nas galerias.



Fonte: Amaral *et al.*, (2010).

Figura 5 – Ilustração das argilas: (a) 1:1 e (b) 2:1.



Fonte: Disponível em: <<https://www.ebah.com.br>>.

Os argilominerais são classificados em grupos: vermiculita, micas, caulinita e esmectitas. A *vermiculita* ou *vermiculite* é um mineral formado por hidratação de certos minerais basálticos e possui alta capacidade de troca catiônica. É um mineral semelhante à mica, formado essencialmente por silicatos hidratados de alumínio e magnésio. A *caulinita* é bastante empregada nos estudos de adsorção. É um composto branco, quimicamente inerte e

que apresenta granulometria fina. As bentonitas são argilas do grupo *esmectitas*, que apresentam partículas muito finas, com elevada carga superficial e alta capacidade de troca catiônica (ALVES, 2013). As argilas podem ser modificadas quimicamente permitindo o ajuste das propriedades físico-químicas, aumentando o uso em diversos tipos de aplicações. Essas modificações são realizadas nas superfícies das lamelas individuais que compõem os grãos do mineral. As modificações químicas podem ser: a organofilização das argilas, que torna as superfícies das lamelas hidrofóbicas; e a pilarização, onde o ajuste da distância interlamelar é feito pela intercalação de cátions inorgânicos de diferentes tamanhos. As argilas organofílicas são obtidas pela troca iônica dos cátions interlamelares de argilas catiônicas por cátions orgânicos, principalmente tensoativos quaternários de amônio (TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009).

As argilas pilarizadas são materiais que possuem porosidade obtida através da introdução de compostos químicos que funcionam como pilares de dimensão molecular entre as lamelas da argila (agentes pilarizantes), mantendo-as afastadas e dando origem aos microporos. A simples introdução do agente pilarizante por troca iônica dá origem às argilas intercaladas. O processo de calcinação que se segue elimina a água presente entre as lamelas produzindo a micro porosidade característica das argilas pilarizadas que apresentam grandes volumes de poros, maiores que 7 e menores que 20 Å, sendo o tamanho ajustável e, geralmente possuem altas áreas superficiais (50 a 200 m². g⁻¹). Desta forma, a adsorção de metais pesados por superfícies minerais é um processo reconhecidamente importante (LUNA; SCHUCHARDT, 1999).

2.2.3 Caracterização dos Adsorventes

A Comissão de Novos Minerais e Nomenclatura e Minerais da Associação Mineralógica Internacional (CNMMN/IMA) descreve argilomineral como uma substância sólida, inorgânica e cristalina, com composição química e propriedades físicas bem definidas, resultando de um processo geológico, sem intervenção humana, composto principalmente por silicatos minerais que apresentam estruturas poliméricas (SILVA; AMARAL, 2006).

Uma caracterização estrutural envolve a determinação da estrutura cristalina, composição química, quantidade, tamanho, forma e distribuição das fases. As espécies presentes na microestrutura apresentam características bastante diferenciadas e exigem um número relativamente grande de técnicas complementares para a sua caracterização e cada

uma delas tem seu campo específico de aplicação. As técnicas de caracterização usadas são (BENAION; BALANI, 2010):

❖ *Análise Química Quantitativa*: é o estudo de métodos para separação e determinação da quantidade de um componente em uma mistura ou solução.

❖ *O método de Brunauer, Emmett e Teller (BET)*: é uma técnica amplamente utilizada para caracterização de porosidade e superfície específica de materiais porosos e/ou microporosos como cerâmicas, carvões, argilas, solos, óxidos não ferrosos e outros (PENA *et al.*, 2008). A determinação da superfície específica de um sólido se baseia na determinação da quantidade de adsorvato necessária para recobrir com uma monocamada a superfície de um adsorvente. O adsorvato utilizado para esse fim foi o gás nitrogênio. Quando um sólido é exposto a um gás ou vapor em um sistema fechado à temperatura constante, o sólido passa a adsorver o gás, ocorrendo um aumento da massa do sólido e um decréscimo da pressão do gás. Após um determinado tempo, a massa do sólido e a pressão do gás assumem um valor constante. A quantidade de gás adsorvida é função da interação entre o gás e o sólido, sendo portanto dependente da natureza dessas espécies.

A construção da isoterma de adsorção mostra a relação entre a quantidade molar do gás n adsorvida ou dessorvida por um sólido, a uma temperatura constante, em função da pressão do gás. A partir da equação desta isoterma o número necessário de moléculas para formar uma monocamada, pode ser avaliado e, como a área ocupada pela molécula é conhecida (ou estimada) pode-se então calcular a área específica do material. Este método também permite uma avaliação da porosidade do material.

❖ *A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*: é uma técnica que alcança aumentos superiores ao da microscopia ótica. Dependendo do material, pode atingir até 900.000 vezes o tamanho real do material, mas para a análise de materiais, normalmente o aumento é da ordem de 10.000 vezes. No caso da microscopia eletrônica a área ou o micro volume a ser analisado é irradiado por um fino feixe de elétrons ao invés da radiação da luz. As amostras que não são condutoras para serem analisadas no MEV/EDS devem ser previamente metalizadas. A metalização consiste na deposição no vácuo de uma película nanométrica de um material condutor (ouro) sobre a superfície da amostra, possibilitando a condução da corrente elétrica. O princípio consiste na emissão de um feixe de elétrons por um filamento de tungstênio, que concentrado, controlado e reduzido por um sistema de lentes

eletromagnéticas, diafragmas e bobinas, incide sobre a amostra, provocando uma série de emissões de sinais relacionados com a interação do feixe de elétrons incidente e a amostra. Os sinais emitidos encontram-se sob a forma de elétrons (secundários, retroespalhados, absorvidos, transmitidos, difratados, etc.) e de fótons (fotoluminescentes e raios-X), os quais são captados por detectores apropriados, sendo amplificados e processados num sistema analisador específico para cada tipo de sinal. A técnica MEV permite a obtenção de uma imagem ampliada e tri-dimensional da amostra a partir da interação de um feixe de elétrons com o material, desde que este seja não transparente aos elétrons. O feixe de elétrons (elétrons primários) gerado por efeito termo-iônico é acelerado através de uma diferença de potencial e colimado através de uma coluna ótico-eletrônica sendo conduzido à câmara que contém a amostra. Este feixe de elétrons ao focalizar um ponto da amostra gera sinais que são captados e amplificados fornecendo um sinal elétrico que gera a imagem. Conforme o feixe varre a área em análise, uma imagem virtual vai sendo formada ponto a ponto (MARIANI *et al.*, 2013).

❖ A *Energy Dispersive Spectroscopy* (EDS): quando o feixe atinge a amostra, seus átomos são excitados e, ao voltarem para o estado fundamental, emitem fótons com energias características do átomo. Os fótons são assim identificados em termos de sua energia e contados pelo detector de raios-X localizado dentro da câmara de vácuo. Desta forma o conjunto hardware e software do sistema registram e geram o espectro relativo ao número de contagens em função da energia (keV), identificando os elementos químicos presentes na amostra (BENAION; BALANI, 2010).

Segundo Ramos *et al.*, (2009), o EDS é responsável pela obtenção de microanálises elementares da amostra, uma vez que o feixe de elétrons ao interagir com a ela, pode deslocar elétrons das camadas mais internas dos átomos, ionizando-os, que ao voltarem para o estado fundamental, emitem raios X característicos. A análise por EDS é uma ferramenta muito importante do MEV para a caracterização de materiais metálicos e semicondutores, pois permite ao pesquisador identificar a composição de sua amostra, mesmo que qualitativamente, em pontos específicos da imagem. O oxigênio é o principal átomo que aparece na rede de carbono, além do silício (SiO_2), aparecendo principalmente como grupos funcionais carbonila, hidroxila e enóis. Estes grupos influenciam nas propriedades de adsorção do material e também na reatividade.

❖ O método *Difração de raios X (DRX)*: é uma técnica padrão para caracterizar a estrutura cristalina dos materiais. Esse método também pode ser utilizado para quantificar o tamanho dos cristalitos. Seu feixe é altamente energético, pode penetrar em pequenas partículas e identificá-las em condições normais de temperatura e pressão atmosférica. Esta técnica é utilizada em caracterização de cerâmicas, de cimentos, de catalisadores, de materiais eletrônicos, de materiais magnéticos, de materiais supercondutores, de fibras, de papeis, de pasta de papel, de produtos alimentares, de produtos químicos, de produtos químicos agrícolas, de pigmentos, de tintas, de produtos farmacêuticos, de matéria biológica, de petróleo, de carvão, de minérios, de solos, de rochas, de argila, de resíduos industriais e outros (MARIANI *et al.*, 2013).

❖ *Termogravimetria (TG)*: a análise consiste no monitoramento da perda ou da agregação de massa de uma amostra em função da temperatura (ou do tempo), em um ambiente de atmosfera controlada de nitrogênio ou ar sintético. Opera na faixa de temperatura ambiente até 1000°C, durante 30 minutos, tendo como temperatura inicial igual a 30°C e taxa de aquecimento de 10°C.min.⁻¹; permite análise com atmosfera de N₂ (inerte) ou ar sintético (reativo) e contempla amostras sólidas e líquidas. Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa de substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química fixa, definida e constante (PATRÍCIO *et al.*, 2009)

No método termogravimétrico convencional ou dinâmico, são registradas curvas de massa da amostra (m) em função da temperatura (T) ou do tempo (t).

❖ O *Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})*: é uma caracterização extremamente importante para os materiais adsorventes, pois tal parâmetro indica o valor do pH no qual um sólido apresenta carga eletricamente nula em sua superfície.

Quando o pH da solução é menor do que o pH_{PCZ} do material sólido, a superfície deste ficará carregada positivamente, enquanto que se o pH da solução for maior do que o pH_{PCZ} do material sólido a superfície deste ficará carregada negativamente. Este parâmetro é importante porque informa a carga na superfície do adsorvente em função do pH e, desta forma pode-se fazer uma avaliação dependendo do pH da solução, da eficiência na adsorção para determinados adsorventes (DEOLIN *et al.*, 2013).

2.3 PROCESSOS DE REMOÇÃO DOS METAIS EM MEIO AQUOSO

Os metais pesados têm aplicações diversas e são comumente encontrados em águas residuais de indústrias, motivo pelo qual, causa grandes preocupações aos pesquisadores, pois alguns são tóxicos para a saúde humana e o ambiente (ADDY, 2012).

2.3.1 Processos Adsorptivos

A contaminação química da água, a partir de uma ampla gama de poluentes orgânicos e inorgânicos, desencadeou a necessidade de desenvolver tecnologias no intuito de remover esses poluentes encontrados em resíduos líquidos e gasosos. As formas e as concentrações em que os metais se encontram em solução determinam o tratamento específico a ser escolhido, ou mesmo a adaptação de um tratamento convencional. Essas substâncias, encontradas em quantidades traço, oferecem resistência a métodos de degradação biológica e não são removidos efetivamente por métodos de tratamento físico-químicos (precipitação química, evaporação, extração com solventes, flotação e processos com membranas). Apenas, os processos de adsorção e troca iônica são bastante efetivos e apresentam elevada eficiência na remoção dos metais pesados em soluções aquosas apresentando traços em sua concentração (ALBUQUERQUE, 2005).

As primeiras observações do fenômeno de adsorção foram feitas no século XVIII. Em 1773, Carl Scheele realizou experimentos com carvão ativado e argilas, constatando que esses materiais poderiam reter certos gases. Muito tempo depois, durante a I Guerra Mundial, é que a adsorção foi bastante utilizada na fabricação de máscaras que continham carvão ativado para a proteção do trato respiratório humano contra gases tóxicos. No entanto, apenas em 1973, Lowitz observou o mesmo fenômeno, realizando experimentos com soluções (ALVES, 2013).

A adsorção é um processo de transferência de massa pelo qual átomos, moléculas ou íons são transferidos da fase líquida para a superfície de um sólido, através de interações de natureza química e/ou física. Portanto, o processo de adsorção pode ser dividido em duas principais categorias: adsorção física e adsorção química (BEZERRA *et. al.*, 2009).

A *adsorção física (fissisorção)* é causada por forças de interação molecular que envolve dipolos permanentes e dipolos induzidos. É um fenômeno superficial, em que as moléculas da fase fluida são reversivelmente retidas na superfície de um sólido (adsorvente) por forças de Van der Waals, formando uma monocamada ou multicamadas de moléculas. A

capacidade de adsorção do adsorvente depende, portanto, do tipo e tamanho dos poros, bem como da sua distribuição e da natureza da superfície do adsorvente. A *adsorção química* (*quimissorção*) envolve a acumulação de substâncias em uma superfície ou interface de grande área específica, bem como a afinidade química entre o adsorbato e a superfície do material adsorvente, ou seja, é um fenômeno de interface onde as moléculas de uma fase fluida, gasosa ou líquida, tendem a aderir a uma superfície sólida (ALBUQUERQUE, 2005).

Os fenômenos de adsorção são resultados de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química. São vários os fatores que influenciam o processo de adsorção, tais como (NASCIMENTO *et al.*, 2014):

- ❖ *Características do adsorvente*: área superficial específica; porosidade; volume específico dos poros; distribuição do tamanho de poros; grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material precursor.
- ❖ *Características do adsorbato*: polaridade, tamanho da molécula, solubilidade e acidez ou basicidade.
- ❖ *Condições operacionais*: temperatura, agitação, tempo de equilíbrio, pH e natureza do solvente.

2.3.2 Processos de Troca Iônica

A troca iônica consiste numa troca estequiométrica de cátions ou ânions de uma fase líquida por cátions ou ânions de uma fase sólida. Os materiais naturais mais usados no processo de troca iônica são: argilas, zeólitas e ácidos húmicos, no tratamento de água (OLIVEIRA *et al.*, 2008).

A troca iônica é uma reação reversível em que um íon (um átomo ou uma molécula que perdeu ou ganhou elétrons, e, conseqüentemente adquiriu uma carga elétrica) de uma solução é substituído por outro, de carga análoga, ligado a uma partícula sólida imóvel. Portanto, na troca iônica, as cargas dos íons positivos ou negativos presentes na estrutura do mineral são compensados pelas cargas dos metais em solução que passam para fase sólida. A afinidade dos materiais trocadores de íons está relacionada com a carga e o tamanho dos íons em solução. O poder de troca de um cátion será maior, quanto maior for a sua valência e menor a sua hidratação. A força com que um íon é atraído é proporcional à sua carga iônica e por conseqüência, íons de maior valência são mais fortemente atraídos pelo material (OLIVEIRA, 2008). Encontra-se as propriedades físico-químicas na Tabela 8.

Tabela 8 – Propriedades físico-químicas dos metais Cr, Ni, Zn e Pb.

METAL	MASSA ATÔMICA	VALÊNCIA	RAIO ATÔMICO	RAIO IÔNICO
Cromo (Cr)	51,996	+ 3	1,30 Å	(+3) 0,64
		+ 2		(+6) 0,52
		0		
		+ 6		
Níquel (Ni)	58,71	0	1,24 Å	(+2) 0,70
		+ 2		(+3) 0,62
		+ 3		
Zinco (Zn)	65,37	+ 2	1,38 Å	(+2) 0,74
Chumbo (Pb)	207,19	+ 2	1,75 Å	(+2) 1,21
		+ 4		(+4) 0,84

Fonte: Padilla-Ortega et al., (2013).

Entre cátions de mesma valência, a seletividade aumenta com o raio iônico, em função do decréscimo do grau de hidratação, pois quanto maior for o volume do íon, mais fraco será seu campo elétrico na solução e, conseqüentemente, menor o grau de hidratação. Para uma mesma série de íons, o raio hidratado é geralmente inversamente proporcional ao raio iônico do cristal. Entretanto, o grau de hidratação do íon depende da viscosidade da solução, da temperatura, da presença de interferentes e de vários outros fatores, podendo ter um valor variável em função de determinada aplicação. Os trocadores iônicos mais eficientes possuem vários grupos funcionais na sua superfície (HERNANDEZ-MONTOYA *et. al.*, 2013).

As partículas das argilas apresentam uma superfície com carga eletronegativa devido às constantes substituições isomórficas que provocam o desequilíbrio de cargas. Para neutralizar, cátions são atraídos e adsorvidos. A superfície eletronegativa e a distribuição de cargas adjacentes na água formam a *dupla camada difusa*. Nesta camada os cátions adsorvidos estão ligados fracamente às partículas do argilomineral, podendo ser facilmente substituídos por outros cátions dissolvidos na água, caracterizando trocas catiônicas (CARVALHO, 2011).

2.4 FUNDAMENTOS DOS PROCESSOS DE ADSORÇÃO

O equilíbrio de adsorção é atingido quando o adsorvato que é colocado em contato com o adsorvente, assim sendo, as moléculas ou íons tende a fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida (C_{eq}) permaneça constante. Nesse estágio, a capacidade de adsorção do adsorvente (q_{eq}) é determinada.

2.4.1 Equilíbrio de Adsorção

A isoterma de equilíbrio de adsorção é obtida, experimentalmente, quando uma massa de adsorvente (m) é adicionada em um determinado volume (V) de uma série de soluções com concentrações iniciais (C_o) diferentes e conhecidas. Quando o equilíbrio é atingido, se obtém a concentração final de soluto na solução de equilíbrio (C_{eq}) e a capacidade de adsorção do adsorvente (q). Os valores de “ q ” podem ser calculados através de um balanço de massa, em que a quantidade de adsorvato no adsorvente deve ser igual à quantidade de adsorvato removido da solução. A equação para calcular a quantidade adsorvida é dada pela Equação 8 (NASCIMENTO *et al.*, 2014):

$$q = \frac{(C_o - C_{eq})}{m} \cdot V \quad (8)$$

Sendo:

q = Capacidade de adsorção do adsorvente (mg.g^{-1});

C_o = concentração inicial do adsorvato (mg.L^{-1});

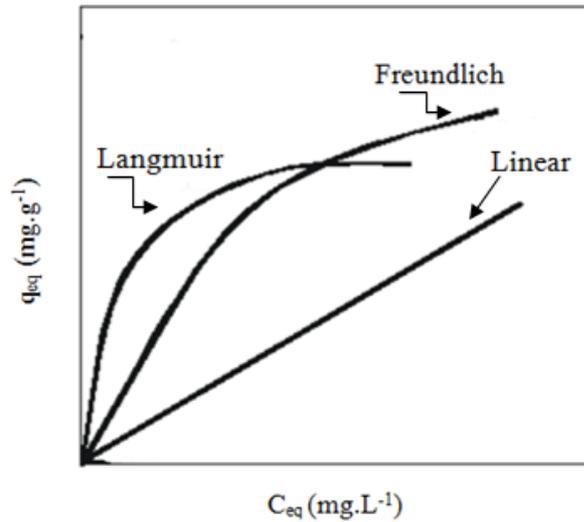
C_{eq} = concentração final do adsorvato ou concentração no equilíbrio (mg.L^{-1});

V = volume da batelada (L); e

m = massa do material adsorvente (g).

A isoterma é obtido relacionando q *versus* C_e , sendo os principais modelos matemáticos das principais isotermas de equilíbrio usados em sistemas líquido-sólido estão apresentadas na Figura 6.

Figura 6 – Tipos mais comuns de isotermas de equilíbrio de adsorção.



Fonte: Duarte-Neto *et al.*, (2014).

Para a *Isoterma linear*, a capacidade de adsorção é proporcional à concentração em equilíbrio e não mostra um limite máximo para a capacidade do adsorvente. A isoterma de equilíbrio favorável é côncava para baixo (*Langmuir* ou *Freundlich*), pois é possível obter uma capacidade de remoção alta, mesmo a baixas concentrações de adsorvato na solução. (DUARTE-NETO *et al.*, 2014).

No estado de equilíbrio ocorre a igualdade de velocidade em que as moléculas ou íons são adsorvidos/dessorvidos na superfície do adsorvente. Portanto:

$$\text{Taxa de adsorção} = k_1 C_e (1 - \theta) \quad (9)$$

$$\text{Taxa de dessorção} = k_2 \theta \quad (10)$$

Sendo:

k_1 : constante para adsorção;

k_2 : constante para a dessorção;

θ : fração da superfície coberta pelo elemento ou molécula; e

$(1-\theta)$: fração da área de superfície do adsorvente que está vazia.

Segundo Nascimento *et al.* (2014), os dois modelos mais utilizados na literatura específica são os de *Langmuir* e o de *Freundlich*.

2.4.1.1 Modelo de Langmuir

Pode ser obtida, considerando os seguintes pontos:

- ❖ Existe um número definido de sítios;
- ❖ Os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras;
- ❖ A adsorção ocorre em uma monocamada; e
- ❖ Cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida;

A Equação 11, representa a isoterma de Langmuir:

$$q_{eq} = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_{eq}}{1 + K_L \cdot C_{eq}} \quad (11)$$

Sendo:

q_{eq} : quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg. g⁻¹);

q_{max} : capacidade máxima de adsorção (mg. g⁻¹);

K_L : constante de interação adsorvato/adsorvente (L. mg⁻¹);

C_{eq} : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg. L⁻¹).

2.4.1.2 Modelo de Freundlich

Pode ser aplicado em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada. Este modelo aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsortivas. A equação deste modelo é a 12:

$$q_{eq} = K_F \cdot C_{eq}^{1/n} \quad (12)$$

A forma linear da Equação 12 é representada por:

$$\log q_{\text{eq}} = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_{\text{eq}} \quad (13)$$

Sendo:

q_{eq} : quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio (mg. g⁻¹);

C_{eq} : concentração de equilíbrio em solução (mg. L⁻¹);

1/n: constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

K_F : constante de capacidade de adsorção de Freundlich (mg^{1-(1/n)} (g⁻¹) L^{1/n}).

2.4.2 Cinética de Adsorção

É a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente, os quais deverão migrar através dos macroporos até as regiões mais interiores desta partícula. Em princípio, a cinética de adsorção pode ser conduzida por diferentes processos (DUARTE-NETO *et al.*, 2014):

- ❖ *Transferência de massa externa*: a transferência de moléculas da fase fluida para superfície externa da partícula adsorvente.
- ❖ *Difusão no poro*: é ocasionada pela difusão de moléculas no fluido para o interior dos poros.
- ❖ *Difusão na superfície*: corresponde à difusão das moléculas adsorvidas ao longo da superfície do poro.

A velocidade de adsorção pode ser afetada pela temperatura, pH, força iônica, concentração inicial do adsorvato, agitação, tamanho das partículas e distribuição do tamanho dos poros (VALENCIA, 2007).

2.4.2.1 Modelos Cinéticos Lineares

Esses modelos são utilizados para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção, tais como: reação química, controle da difusão e transferência de massa. Os modelos utilizados com maior frequência são os de pseudo-primeira ordem e o de pseudo-segunda ordem (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

2.4.2.2 Modelo Cinético de Pseudo-Primeira Ordem

Em 1898, Lagergren propôs a equação da velocidade para a adsorção em sistemas líquidos-sólidos, representada na Equação 14:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_{eq} - q_t) \quad (14)$$

Sendo:

k_1 : constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1});

q_{eq} : quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg. g^{-1});

q_t : quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no tempo t (mg. g^{-1}).

2.4.2.3 Modelo Cinético de Pseudo-Segunda Ordem

Este modelo pode ser expresso pela Equação 15:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_{eq} - q_t)^2 \quad (15)$$

Sendo:

k_2 : constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g. mg}^{-1}\text{min}^{-1}$);

q_{eq} : quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg. g^{-1});

q_t : quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no tempo t (mg. g^{-1}).

2.5 MODELAGEM DO PROCESSO ADSORTIVO

O equilíbrio de adsorção é um requisito essencial para obtenção de informações relevantes sobre projeto e análise de um processo de separação por adsorção. Aplicando modelagem com equações de isotermas, a relação q_{eq} versus C_{eq} pode ser expressa na forma matemática e a capacidade máxima de adsorção de um adsorvente pode ser calculada através dos dados experimentais (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

2.5.1 Representação do Equilíbrio Monocomponente

A isoterma linear (lei de Henry) é aplicada sempre que sejam admissíveis as hipóteses subjacentes à Equação 16 para a fase adsorvida (comportamento ideal) e válida uma equação de estado do tipo da equação dos gases perfeitos (SILVA et. al., 2017).

$$pA = nRT \quad (16)$$

Sendo:

π : relação entre o perímetro de uma circunferência e seu diâmetro ($\approx 3,14159$);

A : área da interface;

n : número de moles;

R : constante universal dos gases reais ou perfeitos; e

T : Temperatura.

Aplicando a isoterma de Gibbs a um sistema monocomponente:

$$\frac{A}{RT} dp = \frac{n}{C} dC \quad T = \text{const.} \quad (17)$$

Diferenciando a Equação 16 em ordem a C (concentração), considerando T e A constantes.

$$\frac{dp}{dC} = \frac{RT}{A} \frac{dn}{dC} \quad T \text{ e } A \text{ const.} \quad (18)$$

Verifica-se que :

$$\frac{dn}{dC} = \frac{n}{C} \quad T \text{ e } A \text{ const.} \quad (19)$$

Portanto :

$$n = HC \quad (20)$$

Obtém-se, assim, uma relação linear entre as concentrações na fase líquida e adsorvida em equilíbrio em que H , a constante de Henry, é função da temperatura (EVERETT, 1987).

Foram desenvolvidos vários modelos para representação dos equilíbrios de adsorção monocomponente. Estes modelos consideram uma ou mais interações do tipo soluto-soluto, soluto-solvente, soluto-adsorvente e a distribuição de energias na superfície do adsorvente.

Apresentam-se seguidamente alguns dos modelos que têm sido mais frequentemente usados para o caso da adsorção sólido-líquido (RUTHVEN, 1984).

2.5.1.1 Equação de Langmuir

O modelo de Langmuir se baseia na hipótese de que a superfície do adsorvente é energeticamente homogênea, todos os sítios têm igual probabilidade de adsorver e cada sítio adsorverá uma molécula, a qual não interferirá com as moléculas vizinhas (NASCIMENTO *et al.*, 2014). A equação de Langmuir está representada como:

$$q = q^{max} \frac{K_L C}{1 + K_L C} \quad (21)$$

Sendo:

q : capacidade de adsorção do adsorvente.

q^{max} : concentração na fase adsorvida correspondente ao preenchimento da monocamada;

K_L : constante de equilíbrio de adsorção (Langmuir) que depende da temperatura.

$$K_L = K_{oL} e^{q^{max}/RT} \quad (22)$$

Em que K_{oL} é uma constante. A energia de dessorção no caso de superfícies homogêneas, em que não há interferência entre as moléculas adsorvidas, é independente da quantidade adsorvida é igual ao calor isostérico máximo q^{max} (RUTHVEN, 1984). O calor isostérico para uma solução diluída pode ser calculado pela seguinte relação:

$$q^{max} = RT^2 \left. \frac{d \ln C}{dT} \right|_{n,A} \quad (23)$$

A equação de Langmuir também pode ser obtida a partir da isotérmica de Gibbs, usando uma equação de estado (EVERETT, 1987).

$$p(A-b) = nRT \quad (24)$$

Em que $(A - \beta)$ é a área molecular efetiva. Os limites da equação de Langmuir para baixas e altas concentrações são respectivamente a isoterma linear e a chamada isoterma irreversível onde $q = \text{constante}$.

2.5.1.2 Equação de Freundlich

Modelo aplicável as superfícies altamente heterogêneas e que representa bem os dados experimentais de equilíbrio de adsorção de solutos em gamas limitadas de concentrações altas (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

$$q = K_F C^m \quad (25)$$

Sendo:

q : capacidade de adsorção do adsorvente;

C : concentração;

m : grau de heterogeneidade da superfície do adsorvente;

K_F : constante de equilíbrio de adsorção (Freundlich) e que depende da temperatura.

Embora largamente aplicado, este modelo não obedece à lei de Henry para baixas concentrações de soluto (RUTHVEN, 1984).

2.5.1.3 Equação de Langmuir-Freundlich

A Equação 26 é o resultado de uma combinação das equações de Langmuir e de Freundlich, usada para superfícies heterogêneas.

$$q = q^{\max} \frac{K_{LF} C^m}{1 + K_{LF} C^m} \quad (26)$$

Sendo:

q : capacidade de adsorção do adsorvente;

q^{\max} : concentração na fase adsorvida correspondente ao preenchimento da monocamada;

C : concentração;

m : grau de heterogeneidade da superfície do adsorvente;

K_{LF} : constante de equilíbrio de adsorção (Langmuir-Freundlich) e que depende da temperatura.

2.5.1.4 Equação de Toth

A isoterma de Toth é um modelo empírico derivado de um estudo de equilíbrio gás-sólido. O modelo prevê a formação de uma única camada de soluto adsorvido e que considera a heterogeneidade da superfície do adsorvente e a interação entre as moléculas dos adsorvatos. Possui três parâmetros empíricos e, assim como a isoterma de Langmuir, pode ser utilizado em equilíbrio líquido-sólido. A constante adimensional de Toth (m) pode assumir valores entre zero e um, sendo característico do adsorvente; quando o seu valor é unitário, a equação de Toth torna-se idêntica à equação de Langmuir. A Equação de Toth esta representada pela Equação 27 (OLIVEIRA et.al., 2015).

$$q = q^{max} \frac{C}{(b + C^m)^{1/m}} \quad (27)$$

O b é um parâmetro que depende da temperatura e está representado pela Equação 28:

$$b = K_{oT} e^{-E_d/RT} \quad (28)$$

Em que K_{oT} e E_d são constantes do modelo.

2.5.1.5 Equação de Redlich-Peterson

Modelo empírico, que respeita a lei de Henry para concentrações baixas de soluto e que para concentrações elevadas se aproxima da Equação de Freundlich.

$$q = B \frac{C}{1 + K_R C^a} \quad (29)$$

O parâmetro a assume valores entre zero e um, e está relacionado com a heterogeneidade da superfície do adsorvente e, os parâmetros B e K_R são dependentes da temperatura.

$$B = B_{oR} e^{E^0/RT} \quad (30)$$

$$K_R = K_{oR} e^{E^0/RT} \quad (31)$$

Em que E^0 , K_{oR} , B_{oR} são constantes.

2.5.2 Previsão do Equilíbrio Multicomponente

No estudo teórico do equilíbrio de adsorção de um sistema sólido adsorvente/solução é fundamental o conhecimento prévio do sólido e da solução. A estrutura do sólido e a sua porosidade são importantes para determinar o tipo de modelo a adotar (EVERETT, 1986). No caso de sólidos microporosos, como o carvão ativado, zeólitas, etc., é freqüente adotar um modelo tridimensional de preenchimento dos microporos; no caso de sólidos macroporosos ou mesoporosos, como as resinas macro reticulares, adota-se um modelo bidimensional de superfície.

As interações entre moléculas dos diversos componentes na fase líquida e na fase adsorvida são fatores importantes, pois dependendo do peso destas interações, as fases líquidas e as fases adsorvidas podem ou não ser consideradas ideais. Na fase adsorvida, além destas interações laterais entre as moléculas dos adsorvatos, há que considerar as interações verticais entre as moléculas dos adsorvatos e a superfície do adsorvente. Aqui, o grau de heterogeneidade energética da superfície do adsorvente pode desempenhar um papel importante e, neste caso, os modelos contemplam esta heterogeneidade através de uma função de distribuição de energias à superfície. As teorias que descrevem o equilíbrio de adsorção multicomponente podem fazer a previsão partindo só de dados experimentais monocomponentes (teorias preditivas) ou necessitar também de dados experimentais de sistemas binários (teoria correlativa) (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Myers e Prausnitz (1965) apresentaram, para sistemas sólidos adsorvente/gás (ou vapor), a teoria da solução adsorvida (AST), base de grande parte das teorias de previsão multicomponente, mais tarde estendida aos sistemas sólido adsorvente/solução diluída por Radke e Prausnitz (1972). Estes autores definiram o seguinte estado padrão:

- Adsorção de um soluto num sistema mono-soluto à temperatura e pressão de espalhamento da adsorção a partir de uma solução multicomponente. Com esta definição e admitindo o comportamento ideal para a fase líquida e para a solução adsorvida no estado padrão e partindo ainda do critério da igualdade dos potenciais químicos de cada espécie nas duas fases, deduziu a seguinte relação análoga a lei de Raoult:

$$C_i = C_i^0 z_i g_i \quad (T \triangleright \text{const.}) \quad (32)$$

Em que C_i e C_i^0 são respectivamente, a concentração do soluto i na fase líquida correspondente ao estado padrão e na solução multi-soluto, z_i e g_i são a fração molar, em base sem solvente e o coeficiente de atividade do soluto i na fase adsorvida. Este coeficiente de atividade é definido por:

$$g_i = f_i^a / z_i f_i^{ao} \quad (33)$$

Sendo f_i^a a fugacidade do soluto i na solução adsorvida multi-soluto e f_i^{ao} a fugacidade do soluto i na solução adsorvida no estado padrão. Quando:

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} (f_i^a / z_i \rho) = 0$$

Combinando a relação que dá o potencial químico do soluto i na fase adsorvida:

$$m_i^a = m_i^{ao} + RT \ln \frac{f_i^a}{f_i^{ao}} = m_i^{ao} + RT \ln g_i z_i \quad (34)$$

Sendo m_i^{ao} corresponde ao estado padrão, com a equação reescrita sob a forma:

$$\sum_{i=1}^N z_i \left(\frac{\eta m_i^a}{\eta \rho} \right) \Big|_{T, z} = \frac{A}{n_T} \quad (T \triangleright \text{const.}) \quad (35)$$

Em que:

$$n_T = \sum_{i=1}^N n_i$$

E sabendo que:

$$m_i^l = m_i^a \quad (36)$$

Deduz a relação entre a concentração total de solutos na fase adsorvida, n_T e a concentração na fase adsorvida de cada soluto no estado padrão, n_i^o

$$\frac{1}{n_T} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{z_i}{n_i^o} + z_i \frac{\left[\ln g_i \right]}{\left[\left(\frac{\rho A}{RT} \right) \right]_{T,z}} \right) \quad (T \text{ e } z \text{ const.}) \quad (37)$$

Estas Equações 32 e 35 são apresentadas para soluções diluídas que se continua a admitir a hipótese, já referida

$$\left(n_i - \frac{C_i}{C_S} n_S \right) \approx n_i \quad (38)$$

A equação 35 pode também ser obtida, no caso de misturas gasosas ou líquidas, pela definição da variação da área molar devido a existência de mistura, a^m .

$$a^m = \sum_{i=1}^N x_i a_i^o \quad (39)$$

Em que a é a área molar dos adsorvatos na mistura adsorvida, a_i^o a área molar do adsorvato i correspondente ao estado padrão e x_i a fração molar do adsorvato i na mistura adsorvida.

2.5.2.1 Teoria da Solução Adsorvida Ideal (IAST)

Trata-se de uma teoria preditiva, baseada nos princípios da teoria da solução adsorvida (AST) e que admite a hipótese da solução adsorvida ter um comportamento ideal (MYERS e PRAUSNITZ, 1965); (RADKE e PRAUSNITZ, 1972). É, provavelmente, a teoria mais utilizada na previsão de equilíbrio multicomponente, visto a sua aplicação se resumir à resolução do seguinte sistema de equações:

$$C_i = C_i^o z_i \quad (40)$$

$$\frac{1}{n_T} = \sum_{i=1}^N \frac{z_i}{n_i^o} \quad (41)$$

$$\sum_{i=1}^N z_i = 1 \quad (42)$$

$$n_i = n_T z_i \quad (43)$$

$$\frac{\rho_i^o A}{RT} = \int_0^{C_i^o} \frac{n_i^o}{C_i^o} \ln C_i^o = \int_0^{n_i^o} \frac{n_i^o}{\ln n_i^o} \ln n_i^o \quad (44)$$

$$\frac{\rho A}{RT} = \frac{\rho_i^o A}{RT} \quad (45)$$

As Equações 40 e 41, que foram resultadas das Equações 32 e 37 a partir da validação da hipótese de idealidade da fase adsorvida ($g_i = 1$). Já a Equação 45 resultou da definição de estado padrão e a Equação 44 que foi obtida por integração da isoterma de Gibbs, aplicada a cada sistema mono-soluto, entre os limites ($\rho = 0$), que correspondente ao solvente puro, ($C_i^o = 0$) e ($\rho = \rho_i^o$) para a concentração C_i^o

Para a resolução deste sistema, é necessário conhecer as isotermas monocomponente a partir de valores muito baixos de concentração, uma vez que, a Equação 44 exige a integração a partir da concentração zero.

No caso de sistemas sólido/gás isto corresponde a ter dados experimentais a pressões muito baixas, próximas de zero, o que é particularmente difícil de conseguir na prática. Com vista a evitar esta situação, GAMBIA *et al.*, (1989) desenvolveram um processo alternativo que evita a zona de baixas pressões, mas que necessita de dados experimentais de equilíbrio de sistemas binários. Neste caso, a IAST passa a ter um caráter preditivo só para sistemas de três ou mais componentes.

2.5.3 Representação Empírica do Equilíbrio Multicomponente

Freqüentemente é necessário representar o equilíbrio por uma equação matemática simples que se ajuste bem aos dados experimentais. Existem muitas equações desse tipo, umas puramente empíricas, outras semi-empíricas, entre as quais, as apresentadas na Tabela 9.

A Equação 46 pode ser obtida teoricamente, por aplicação da Teoria da Solução Adsorvida Ideal - IAST, se admitir que o equilíbrio monocomponente seja descrito pela equação de Langmuir e os parâmetros q_i^∞ são iguais para todos os componentes. No caso dos valores de q_i^∞ serem diferentes a equação é termodinamicamente inconsistente. Além disso, esta equação não prevê nunca inversão de seletividades.

Tabela 9 – Equações matemáticas que representam o equilíbrio multicomponente.

MODELO	EQUAÇÃO	REFERÊNCIA	Nº Eq.
Langmuir	$q_i = q_i^\infty \frac{K_i C_i}{1 + \sum_{j=1}^N K_j C_j}$	Nascimento <i>et al.</i> , 2014	(46)
Langmuir-Freundlich	$q_i = q_i^\infty \frac{(K_i C_i)^m}{1 + \left(\sum_{j=1}^N K_{ij} C_j \right)^m}$	Ruthven, 1984	(47)
Toth	$q_i = q_i^\infty \frac{K_i C_i}{\left(1 + \left(\sum_{j=1}^N K_{ij} C_j \right)^m \right)^{1/m}}$	Oliveira <i>et al.</i> , 2015	(48)
Fritz e Schlünder	$q_i = q_i^\infty \frac{K_{io} C_j^{P_{io}}}{K_i + \sum_{j=1}^N K_{ij} C_j^{P_{ij}}}$	Everett, 1987	(49)

Fonte: A autora, 2018.

Sendo q_i^∞ , K , m e p parâmetros obtidos por ajuste das equações a dados experimentais de equilíbrio multicomponente.

3 METODOLOGIA

O método utilizado para desenvolver este trabalho, abrange um conjunto de procedimentos adotados, se baseando em trabalhos científicos e livros, com o propósito de atingir os objetivos: geral e específicos, citados no início desta tese.

3.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA SOLUÇÃO DE BATERIA

A solução de bateria foi fornecida pela empresa Baterias Moura, localizada no município de Belo Jardim, Pernambuco, a 190 km a oeste do Recife. A solução apresentava seu tempo de vida esgotado. O pH foi analisado em potenciômetro e os metais pesados foram quantificados por Espectrofotometria de Absorção Atômica (SHIMADZU 6300 AA). Os metais pesados quantificados foram: cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), manganês (Mn), níquel (Ni), chumbo (Pb) e zinco (Zn). Dentre esses, o chumbo (Pb), o níquel (Ni), e o zinco (Zn) foram os metais escolhidos por apresentarem concentrações elevadas, além do cromo (Cr) que, apesar de apresentar um valor baixo de concentração, é de grande importância, pois assim como o níquel e o zinco, apresenta capacidade de retirar a água da solução da bateria (CARNEIRO *et al.*, 2017).

Para realizar os estudos mono-metal, duplo-metal, triplo-metal e quádruplo-metal, foi necessário preparar uma solução aquosa “sintética”, simulando a existente nas baterias (chumbo-ácido) com pH correspondente, contendo um, dois, três ou quatro eletrólitos nas concentrações determinadas na solução de origem. Pois, a presença de outro metal em solução modifica o processo adsorptivo do adsorvente.

3.2 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE BATERIA “SINTÉTICA”

Para preparar uma solução de bateria (chumbo-ácido) “sintética”, foram utilizados os seguintes compostos: Cr_2O_3 , $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; Pb granulado e $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; solubilizados em água. O pH foi ajustado utilizando H_2SO_4 diluído, simulando o existente nas baterias. A princípio, foi preparada uma solução contendo apenas 1 (um) eletrólito na concentração determinada pela solução de origem, ou seja, $0,063 \text{ mg.L}^{-1}$ de Cr; $0,908 \text{ mg.L}^{-1}$ de Ni; $1,475 \text{ mg.L}^{-1}$ de Pb ou $0,715 \text{ mg.L}^{-1}$ de Zn. Em seguida, esta solução, foi preparada com dois, três

e/ou quatro eletrólitos, com a finalidade de construir as isotermas da cinética e as isotermas do equilíbrio de adsorção. Com isso, foi possível analisar e avaliar a competitividade dos eletrólitos contidos na solução, adsorvidos pelo adsorvente.

3.3 ADSORVENTES

Para desenvolver este trabalho foram utilizados dois adsorventes: a argila e o carvão ativado.

3.3.1 A Argila (Esmectita Verde)

Cada aplicação das argilas depende das suas características específicas que, só podem ser atendidas pela seleção criteriosa das matérias-primas e por sua purificação e beneficiamento adequado.

Alguns autores utilizam a argila pilarizada, onde o processo de preparação consiste no inchamento da argila com água; troca dos cátions interlamelares por complexos metálicos oligoméricos ou poliméricos parcialmente hidratados; secagem e calcinação para transformação dos precursores polioxocátions em pilares de óxido metálico. Os pilares óxidos se ligam covalentemente às folhas tetraédricas da argila, mantendo-as separadas permanentemente (TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009).

Para a realização deste trabalho, foi selecionada a argila esmectita verde, localizada na mina Lagoa de Dentro em Araripina – PE, coletada pelo Professor Osmar Barauna – ITEP (Instituto Tecnológico de Pernambuco). Sendo uma amostra representativa das minas de argila encontrada na natureza, contendo inclusive CaCO_3 e Na_2CO_3 . Essa argila contém Ca e Na, nas suas camadas intercaladas, os quais impedem a adsorção dos metais pesados. Por esse motivo, foi necessário submetê-la a um tratamento no intuito de eliminar esses íons. A argila foi lavada com H_2SO_4 concentrado e em seguida com água destilada até atingir um $\text{pH} \geq 4$ na água da lavagem; seca a temperatura ambiente e passada em peneira de 30 mesh (0,60 mm).

3.3.2 Carvão Ativado (C.A.)

Para a realização deste trabalho, utilizamos o Carvão Ativado comercial (granulado) das Industrias Químicas Carbomafra S.A., localizada em Curitiba – Paraná. É um material poroso que apresenta uma forma microcristalina que foi submetido a um tratamento para

umentar a porosidade interna (Tabela 7). É quimicamente inerte e pode ser adquirido em pó ou granulado, sendo muito usado no tratamento de efluentes como adsorventes dos poluentes (SILVA *et al.*, 2014).

O carvão ativado foi submetido a uma separação granulométrica através de peneiras: > 2,38 mm; (2,00 – 2,38) mm; (1,68 – 2,00) mm; (1,19 – 1,68) mm e < 0,84 mm. Em seguida, o carvão foi lavado com água destilada na intenção de eliminar as granulometrias menores as desejadas no intervalo, e seco ao ar por 48 h ou mais. Apenas o carvão com a granulometria < 0,84 mm, não foi submetido à lavagem.

3.4 CARACTERIZAÇÕES DOS ADSORVENTES

a) *Análise Química Quantitativa*: a argila (esmectita verde) foi submetida a uma análise química qualitativa e quantitativa da sua composição por método gravimétrico, antes e depois do tratamento (BASSETT *et al.*, 1981).

b) *Brunauer, Emmett e Teller (BET)*: este equipamento usa o nitrogênio como gás de análise, pressão de tolerância: 0.100/0.100 (ads/des) e temperatura do banho de 77,3 K em, aproximadamente, 200 min. de análise para as amostras dos adsorventes, antes e depois do tratamento (PENA *et al.*, 2008). O equipamento utilizado foi o QUANTACHROME modelo NOVA 1000e no Laboratório de Processos Catalíticos (LPC) da UFPE.

c) *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*: as análises foram realizadas no CETENE (Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste), é uma Unidade de Pesquisa do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações (MCTIC). Utilizou-se o Microscópio Raman confocal com AFM (Witec Alpha 300) que realiza caracterização química e estrutural de diversos tipos de materiais com resolução espacial de até 300 nm.

d) *Energy Dispersive Spectroscopy (EDS)*: Esta análise usa um material semiconductor, para detectar os raios-X, um analisador multicanal e converte a energia de raios-X em uma contagem eletrônica. A partir do valor acumulado destas contagens é criado um espectro que representa a análise química da amostra. Para a análise quantitativa dos elementos, devem-se utilizar padrões com concentrações conhecidas dos elementos a serem analisados. Os raios-X característicos permitem a obtenção de um mapa de imagem da distribuição de um elemento em uma amostra não-homogênea. Quando um elétron, geralmente do feixe primário, interage

inelasticamente com a amostra removendo um elétron de uma camada interna (K, L, M, N) deixa o átomo em um estado excitado de energia permitindo que um elétron de uma camada mais energética decaia para preencher o vazio. Este decaimento ocorre com emissão de energia na forma de um fóton de raios-X. Como as diferenças de energia são bem definidas e específicas dos elementos estes fótons são denominados raios-X característicos e permitem identificar o elemento que está emitindo a radiação. Nesta aplicação, um determinado elemento é inicialmente selecionado para ser detectado e ter sua posição identificada. Quando o elemento é detectado, enquanto o feixe primário varre a área em análise, um ponto brilhante é mostrado na tela e a sua localização está relacionada com o local de detecção na amostra. Após várias passagens do feixe de elétrons sobre a área, é gerado um mapa de regiões brilhantes que representa a distribuição relativa do elemento previamente selecionado (MARIANI *et al.*, 2013).

e) *Difração de raios-X (DRX)*: dado que os comprimentos de onda dos raios-X são aproximadamente iguais às distâncias entre os planos atômicos dos sólidos cristalinos, quando um feixe de raios-X se choca com um sólido cristalino, podem produzir-se picos reforçados de radiação, de diversas intensidades. Desta forma, pode-se determinar a estrutura cristalina de um grande número de sólidos cristalinos. As amostras de argila, antes e depois do tratamento e do carvão ativado, foram submetidas a análise Θ - Θ , Θ - 2Θ ; com varredura (STEP): 2° - 90° , Tempo de 5 seg. e incremento 0,02 com velocidade $0,5^\circ/\text{min}$ (MARIANI *et al.*, 2013).

f) *Termogravimetria (TG)*: a análise consiste no monitoramento da perda ou da agregação de massa de uma amostra em função da temperatura (ou do tempo), em um ambiente de atmosfera controlada de nitrogênio. Opera na faixa de temperatura até 1000°C , durante 30 minutos, tendo como temperatura inicial igual a 30°C e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; sob fluxo de $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 . A massa de material utilizado nos cadinhos de platina foi fixada em 10 mg. A análise foi realizada no LATECLIM/UFPE, em uma termobalança Perkin Elmer, modelo STA 6000.

Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa da substância, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que ela adquire composição química fixa, definida e constante (PATRÍCIO *et al.*, 2009).

Os resultados obtidos foram tratados com o auxílio do software Pyris Data Analysis, versão 11. E, foram registradas curvas de massa da amostra (m) em função da temperatura (T) ou do tempo (t).

g) Ponto de Carga Zero (PCZ): a metodologia empregada foi proposta por Regalbuto & Robles (2004), baseado no método do “experimento dos 11 pontos”. O ponto de carga zero (PCZ) é definido como o pH em que a superfície do adsorvente (argila ou carvão ativado) possui carga neutra. O procedimento para a análise do pH_{PCZ} consiste em colocar 0,1 g do adsorvente em 100 mL de água destilada sob 11 diferentes condições de pH inicial (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12), ajustados com soluções de HCl ou NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Após 24 horas de equilíbrio sob agitação, medir o pH. O gráfico é construído relacionando ($\text{pH}_{\text{final}} \times \text{pH}_{\text{final-inicial}}$), o PCZ corresponde ao pH em que o gráfico corta o eixo dos x, ou seja, é a faixa onde o pH final se mantém constante, independente do pH inicial, a superfície comporta-se como um tampão.

3.5 PROCESSO ADSORTIVO EM SISTEMA BATELADA

O sistema batelada, que são recarregáveis, foi utilizado com o intuito de possuir um controle minucioso do processo adsortivo.

3.5.1 Carvão Ativado (C.A.)

Para escolher as melhores condições do C.A. atuar no processo adsortivo dos metais a baixas concentrações em meio aquoso, foi analisado a granulometria, o pH da solução e o tempo adsortivo.

3.5.1.1 Granulometria do C.A. *versus* pH da Solução

Em erlenmeyer de 250 mL foi adicionado 1,0 grama do carvão ativado, nas várias faixas de granulometria, e 50 mL da solução de bateria “sintética” em $\text{pH} \leq 1$ contendo, apenas o zinco (Zn) na concentração de $0,715 \text{ mg.L}^{-1}$, simulando a solução existente na bateria. Após cada tempo de agitação, 5, 10, 20, 40, 90 e 120 minutos, a solução foi filtrada. Em seguida, a solução foi analisada e o Zn quantificado através do Espectrofotômetro de

Absorção Atômica (modelo SHIMADZU 6300 AA). Desta forma, a concentração do zinco adsorvido pelo carvão foi determinada por diferença (concentração inicial menos a concentração final).

Outro experimento foi realizado utilizando erlenmeyer de 250 mL, da seguinte maneira: com um grama (1,0 g) do carvão ativado na granulometria $\Phi > 2,38$ mm, foi colocado em contato com 50 mL da solução de bateria “sintética” contendo o Zn ($0,715 \text{ mg.L}^{-1}$) em vários pH's diferentes: < 1 ; 1,59; 2,22; 2,85 e 3,50. Após cada tempo de agitação, 5, 10, 20, 40, 90 e 120 minutos, a solução foi filtrada e analisada quantificando o Zn através do Espectrofotômetro de Absorção Atômica. Novamente, a concentração do zinco adsorvido pelo carvão foi determinada por diferença (concentração inicial menos a concentração final). Estes experimentos foram realizados em triplicata. Em seguida esse experimento foi repetido usando o carvão ativado na granulometria $\Phi < 1,68$ mm.

Com os resultados obtidos, fez-se necessário continuar o estudo de adsorção relacionando a granulometria do carvão com o pH da solução “sintética da bateria. Desta vez, foi utilizado 1,0 g do carvão ativado nas faixas de granulometria menores que $\Phi < 1,68$ mm, ou seja, $\Phi < 0,84$ mm, $0,84 < \Phi < 1,19$ mm e $1,19 < \Phi < 1,68$ mm. Em seguida o carvão foi colocado no erlenmeyer com 50 mL da solução de bateria “sintética” contendo o Zn ($0,715 \text{ mg.L}^{-1}$) com $\text{pH}=1,80$. Após cada tempo de agitação, 5, 10, 20, 40, 90 e 120 minutos, a solução foi filtrada e analisada quantificando o Zn através do Espectrofotômetro de Absorção Atômica. Novamente, a concentração do zinco adsorvido pelo carvão foi determinada por diferença (concentração inicial menos a concentração final).

3.5.1.2 Massa do Carvão Ativado *versus* pH da Solução

Para avaliar o processo adsorptivo, foram realizadas diferentes condições experimentais em sistema batelada, tais como: tempo de adsorção, pH da solução “sintética” da bateria e massa do adsorvente.

O experimento foi executado, em erlenmeyer de 250 mL. Foi preparada a solução “sintética” de bateria nos pH's 2,3; 2,4 e/ou 2,5; contendo os quatro (04) íons metálicos (Cr, Ni, Pb e Zn) nas concentrações encontradas na solução de origem da bateria chumbo-ácido, ou seja, $0,063 \text{ mg.L}^{-1}$ de Cr; $0,908 \text{ mg.L}^{-1}$ de Ni; $1,475 \text{ mg.L}^{-1}$ de Pb e $0,715 \text{ mg.L}^{-1}$ de Zn.

Em 50 mL dessa solução, foi colocado o carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm = 20 mesh), em diferentes massas: 0,5 g; 1,0 g; 2,0 g; 3,0 g; 4,0 g e/ou 5,0 g. Após cada tempo de agitação, 5, 10, 20, 40, 90 e 120 minutos, a solução foi filtrada. Em seguida, foi analisada e os íons

metálicos (Cr, Ni, Pb e Zn) foram quantificados através do Espectrofotômetro de Absorção Atômica (modelo SHIMADZU 6300 AA).

Desta forma, a concentração dos íons metálicos adsorvidos pelo carvão foi determinada por diferença (concentração inicial menos a concentração final). Esses dados foram representados graficamente através da relação (% Rem vs t(min.)) e (q(t) vs t(min.)). Com os resultados das análises, foi possível calcular usando as equações seguintes:

$$\% \text{ Rem} = \frac{C_o - C(t)}{C_o} * 100 \quad (50)$$

$$q(t) = \frac{V}{m} (C_o - C(t)) \quad (51)$$

Sendo:

Rem : remoção (%);

q(t) : concentração do metal no tempo (mg.g⁻¹);

C_o : concentração inicial (mg.L⁻¹);

C(t) : concentração do metal no tempo (mg.L⁻¹);

V : volume da solução (L);

m : massa de adsorvente (g);

Entretanto, com esses experimentos, foi possível construir o gráfico e analisar o processo adsorptivo relacionando (m vs pH) para cada metal; e relacionar (metal vs pH) para cada massa do carvão ativado.

3.5.2 Isoterma do Equilíbrio de Adsorção

(Argila *Funcionalizada* ou Carvão Ativado)

Isoterma de adsorção é a quantidade de soluto adsorvido por quantidade de adsorvente (*q_{eq}*) em função da concentração do soluto em solução (*C_{eq}*), à temperatura constante.

O procedimento experimental foi realizado em erlenmeyer de 250 mL, adicionou-se 1,0 grama do adsorvente e 50 mL da solução de bateria “sintética” com pH=2,4 nas

concentrações: 0, 7, 15, 30, 50, 70 e 100 mg.L⁻¹. Os experimentos foram realizados em duplicata. Após agitação por 24 hs, a solução foi filtrada e os eletrólitos foram quantificados usando o Espectrofotômetro de Absorção Atômica (modelo SHIMADZU 6300 AA).

A princípio, apenas 1 (um) eletrólito foi usado na solução de bateria “sintética”. Em seguida, o mesmo procedimento foi realizado para a combinação de 2 (dois) eletrólitos, depois a combinação com 3 (três) eletrólitos e posteriormente com os 4 (quatro) eletrólitos. A partir dos resultados obtidos, foi possível construir isotermas de adsorção de equilíbrio monocomponente. Depois, foram construídas isotermas de adsorção competitiva das duplas combinadas dos metais, depois com três metais combinados e finalmente com os quatro metais juntos.

Para se obter as concentrações das soluções desejadas, foram utilizados os seguintes compostos: NiSO₄.6H₂O; ZnSO₄.7H₂O; solução padrão de 1000 mg.L⁻¹ de Cr e solução padrão de 1000 mg.L⁻¹ Pb.

Com os dados obtidos, foi possível representar graficamente através da relação q_{eq} (mg.g⁻¹) vs C_{eq} (mg.L⁻¹), através da Equação 52:

$$q_{eq} = \frac{V}{m}(C_o - C_{eq}) \quad (52)$$

Sendo:

q_{eq} : Concentração do metal no adsorvente no equilíbrio em mg.g⁻¹.

V : Volume da solução em L.

C_o : Concentração inicial da solução em mg.L⁻¹.

C_{eq} : Concentração do metal na fase líquida no equilíbrio em mg.L⁻¹.

m : massa do adsorvente em g;

3.5.3 Isoterma da Cinética de Adsorção

(Argila *Funcionalizada* ou Carvão Ativado)

Em um erlenmeyer de 250 mL, foi colocado 1,0 grama do adsorvente e 50 mL da solução de bateria “sintética” em pH de 2,3; 2,4 e 2,5 contendo, apenas, 1 (um) eletrólito e agitado por 0, 5, 10, 20, 40, 90 e 120 min.. Este experimento foi realizado em duplicata. Após cada tempo de agitação, a solução foi filtrada, e a quantidade de soluto adsorvido e a concentração da solução foram analisados e quantificados através do Espectrofotômetro de

Absorção Atômica (modelo SHIMADZU 6300 AA). Estes dados, foram representados graficamente através da relação q ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) vs t (min.).

Em seguida, o mesmo procedimento foi realizado para a combinação de 2 (dois) eletrólitos, combinação de 3 (três) eletrólitos e, posteriormente, com os 4 (quatro) eletrólitos juntos. O experimento da *prova em branco* foi realizado da mesma maneira do procedimento da cinética, excluindo apenas a adição do eletrólito.

As porcentagens de remoção (% Rem), bem como a capacidade de remoção podem ser obtidas através das Equações 53 e 54:

$$\% \text{ Rem} = \left[\frac{C_0 - C}{C_0} \right] * 100 \quad (53)$$

$$q(t) = \frac{V}{m} [C_0 - C(t)] \quad (54)$$

Sendo:

C_0 : concentração inicial ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$);

C : concentração final ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$);

V : volume da solução (L);

m : massa do adsorvente (g);

$C(t)$: concentração no tempo (t) em ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

3.6 MODELAGEM DO PROCESSO ADSORTIVO

Os experimentos de adsorção foram realizados em batelada, a capacidade de adsorção (q_i) para os íons de metais pesados em carvão ativado foram calculados por um balanço de massa e a partir dos valores obtidos no equilíbrio foram construídas isotermas de adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014). A modelagem da adsorção multicomponente tem sido um tópico de pesquisa e, até agora, vários modelos foram propostas e podem ser aplicados para se ajustarem aos dados experimentais de adsorção para os metais pesados.

Geralmente, as equações isotérmicas clássicas para o monocomponente adsorção (por exemplo, Langmuir e Freundlich) foram ampliadas e modificadas para representar o equilíbrio de adsorção multicomponente.

Os dados obtidos experimentalmente neste trabalho foram ajustados às isotermas de Langmuir-Freundlich.

3.6.1 Equação de Langmuir-Freundlich (Monocomponente)

$$q = q^{\infty} \frac{K_{LF} C^m}{1 + K_{LF} C^m} \quad (55)$$

Trata-se de uma combinação das equações de Langmuir e de Freundlich, usada para superfícies heterogêneas. K_{LF} é um parâmetro semelhante a K_F .

3.6.2 Equação de Langmuir-Freundlich (Multicomponente)

$$q_i = q_i^{\infty} \frac{(K_i C_i)^m}{1 + \left(\sum_{j=1}^N K_j C_j \right)^m} \quad (56)$$

Segundo Tovar-Gómez *et al.*, (2012), vários autores têm sugerido que os cálculos para o sistema multicomponente, podem ser realizados usando alguns dos parâmetros obtidos pelo sistema monocomponente de adsorção. Para os cálculos multicomponentes deste trabalho, o parâmetro K_i foi considerado invariável, pois se trata de sistemas isotérmicos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados obtidos foram analisados criteriosamente e discutidos de modo indutivo e dedutivo, se baseando em trabalhos científicos.

4.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA SOLUÇÃO DE BATERIA

A solução de bateria automotiva, com o seu tempo de vida esgotado e apresentando $\text{pH} \leq 1$, foi submetida a uma análise quantitativa dos metais pesados através de um Espectrofotômetro de Absorção Atômica da SHIMADSU AA-6300 (Tabela 10).

Tabela 10 – Metais pesados encontrados na solução de bateria chumbo-ácido (tempo de vida útil: Esgotado).

SOLUÇÃO DE BATERIA (CHUMBO-ÁCIDA)	
METAIS	MÉDIA + DP (mg.L ⁻¹)
Ni	0,908 ± 0,001
Co	0,000 ± 0,000
Zn	0,715± 0,015
Cr	0,063± 0,002
Cd	0,032± 0,000
Mn	0,014± 0,019
Cu	0,131± 0,028
Pb	1,475± 0,022

Fonte: A autora, 2014.

Os resultados mostraram que os metais níquel (Ni), chumbo (Pb), e zinco (Zn), marcados na cor azul, apresentam-se em maiores concentrações na solução de bateria analisada, em razão disso, foram escolhidos como material de estudo deste trabalho. Por outro lado, o cromo (Cr) apesar de apresentar concentração baixa ($0,063 \pm 0,002 \text{ mg.L}^{-1}$), foi incluído nesse estudo pois, assim como o níquel e o zinco, apresenta capacidade de retirar água da solução da bateria, o que reduz o seu tempo de vida útil.

A solução de bateria automotiva é uma solução de ácido sulfúrico concentrado, apresentando uma densidade entre $(1,260 - 1,280) \text{ g.cm}^{-3}$ à 25°C. No entanto, quando o

eletrólito é mais concentrado, atacam as ligas que compõem às peças que forma a bateria (separadores, conectores e outros componentes); e quando são menos concentrados, não são suficientemente condutores, principalmente, no final da sua vida útil. No Brasil, é utilizado um eletrólito de menor concentração variando entre (1,200 - 1,220) g.cm⁻³.

Durante o processo de descarga da bateria, a densidade do eletrólito decresce numa proporção equivalente à quantidade de ampères-horas descarregados. Normalmente, são encontrados vários metais pesados na solução da bateria, principalmente, ao final de sua vida útil. Desta forma, as impurezas (metais pesados) contidas no eletrólito e no ácido sulfúrico concentrado têm seus teores máximos determinados e devem respeitar os valores tabelados (Tabela 4 e Tabela 5) (KARASINSKI *et al.*, 2003).

O ácido sulfúrico concentrado comercializado (H₂SO₄ P.A.) apresenta uma faixa de (95,0 – 98,0) % de pureza, densidade igual a (1,840 ± 0,010) g.cm⁻³ à 25°C e possui uma aparência livre de material insolúvel ou suspenso. O máximo de impurezas contidas no rótulo do ácido comercializado (marca Vetec) não completam os (2,0 – 5,0)% para obter os 100 % de sua composição. Encontra-se no rótulo como impurezas: resíduo após ignição (0,0005 %), cloreto (0,00002 %), nitrato (0,00005 %), amônio (0,0002 %), arsênio (0,000001 %), chumbo (0,0001 %), ferro (0,00002 %), substâncias que reduzem o KMnO₄ (SO₂) e mercúrio (0,0000005 %).

No entanto, a reciclagem dos materiais é uma necessidade no mundo industrializado, pois baixa o custo na produção, gera novos empregos e causa um menor impacto sobre o meio ambiente. Mundialmente, os fabricantes de automóveis vêm trabalhando em conjunto com os fornecedores de matérias-primas, como os setores químicos e siderúrgicos, para tornar a reciclagem economicamente mais competitiva. No Brasil, os diversos centros de pesquisas públicas e as universidades que se dedicam aos estudos que levam a viabilização de novas tecnologias para reciclagem de materiais automotivos (MEDINA, 2003).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

A caracterização foi realizada através de: análise química quantitativa, Brunauer, Emmett e Teller (BET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), energy dispersive spectroscopy (EDS), difração de raios-X (DRX), termogravimetria (TG) e ponto de carga zero (PCZ).

4.2.1 Argila Esmectita

a) *Análise Química Quantitativa*: analisou-se a composição da argila esmectita por gravimetria. Os elementos encontrados nessa argila foram: a) silício (Si), ferro (Fe), cálcio (Ca), magnésio (Mg), sódio (Na), potássio (K) e alumínio (Al) em concentração considerável; e manganês (Mn), zinco (Zn), cobre (Cu), cromo (Cr), chumbo (Pb), cádmio (Cd) e níquel (Ni) em traços. As concentrações desses elementos estão apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11 – Composição da argila, antes e depois do tratamento.

COMPOSIÇÃO	ESMECTITA VERDE	ESMECTITA VERDE
	<i>IN NATURA</i>	FUNCIONALIZADA
	(%)	(%)
SiO ₂	31,08	50,28
Fe ₂ O ₃	15,25	13,33
CaCO ₃	14,85	7,39
MgCO ₃	26,12	17,58
Na ₂ O	1,22	0,09
K ₂ O	2,13	1,98
Al ₂ O ₃	9,20	9,28
	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹
Mn	836,30	144,89
Zn	550,99	509,19
Cu	60,12	0,00
Cr	28,95	51,41
Pb	62,14	5,17
Cd	28,69	28,26
Ni	60,42	0,00
TOTAL	100,00 %	100,00 %

Fonte: A autora, 2018.

Na determinação da composição química da argila esmectita, apareceram como elementos essenciais a sílica (SiO₂), e a alumina (Al₂O₃), além de óxidos de ferro (Fe₂O₃), magnésio (MgO), cálcio (CaO), sódio (Na₂O), potássio (K₂O) e traços de elementos, assim como quantidades variáveis de água de constituição. Os percentuais encontrados de cada elemento da composição da argila *in natura* (Tabela 11) foram compatíveis com os percentuais descritos na literatura para argilas esmectitas (COGO, 2011). O silício geralmente está presente nessa argila em maior percentual do que o alumínio, na faixa de razão mássica (Si:Al) aproximadamente igual a (2,9 - 3,8) g.g⁻¹. O teor de Mg²⁺ encontrado na esmectita

sugere que esse metal esteja presente na estrutura do filossilicato, provavelmente em substituição isomórfica na camada octaédrica. O alto teor de Fe^{3+} encontrado é explicado pela ação do intemperismo químico e físico (COGO, 2011).

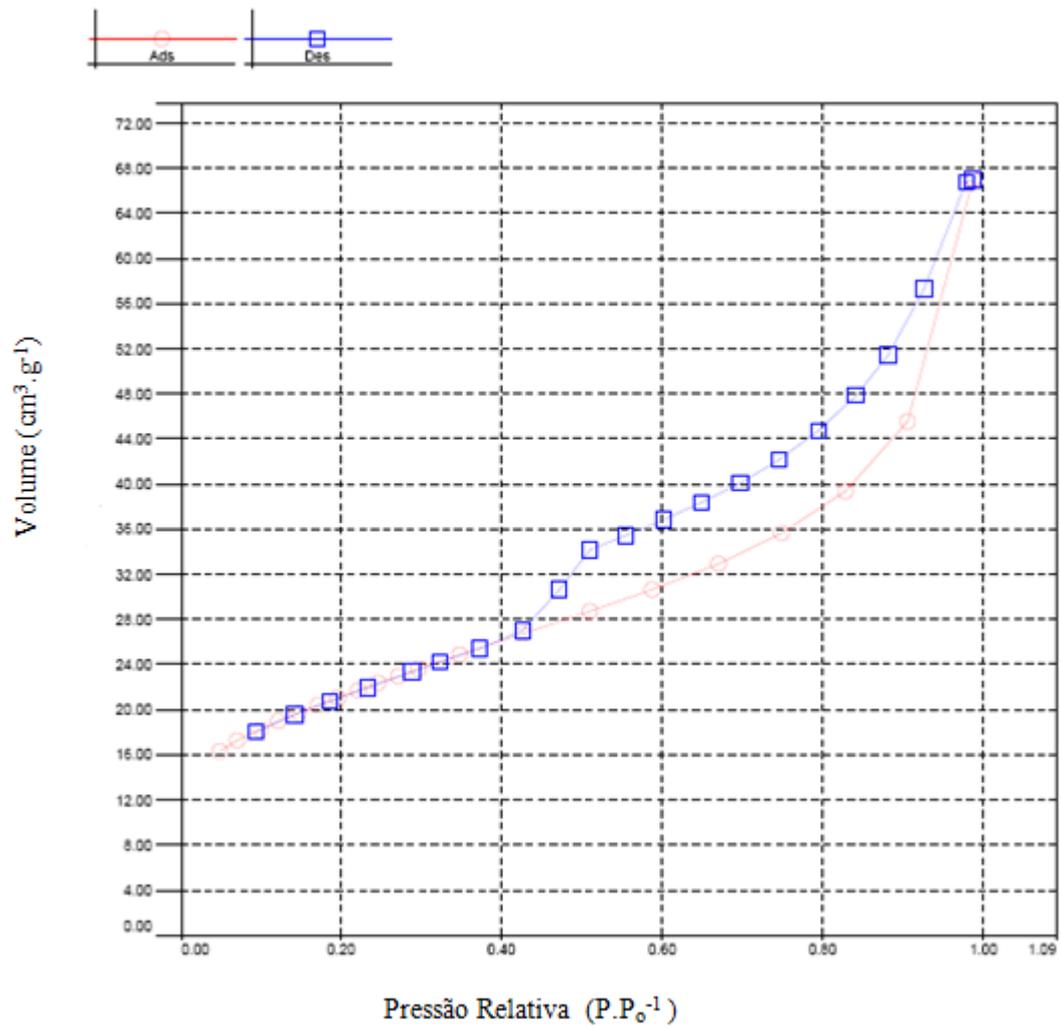
A argila usada no presente trabalho, foi coletada de uma amostra representativa das minas de argila naturais contendo, inclusive, carbonatos de Ca e Na, os quais impedem ou dificultam a adsorção dos cátions metálicos. Desta forma, foi necessário submetê-la a uma ativação ácida com H_2SO_4 concentrado.

As propriedades estruturais das argilas naturais são modificadas pelo método de ativação ácida, produzindo maior área superficial, maior acidez e porosidade, além de estabilidade térmica. Tal tratamento causa a troca iônica dos cátions interlamelares (Na^+ ou Ca^{2+}) por H^+ e fazem com que cátions das lamelas cristalinas, como Al^{3+} das folhas octaédricas, sejam retirados das suas posições na estrutura, deixando os grupos tetraédricos SiO_4 intactos. Esse processo, geralmente, aumenta a área superficial das argilas brutas em até cinco vezes e também a sua acidez, além da eliminação de muitas impurezas minerais e a dissolução parcial das lamelas cristalinas (TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009).

b) *Brunauer, Emmett e Teller* (BET): o formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido. Essas isotermas podem ser classificadas como sendo do tipo IV (classificação IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry). As isotermas deste tipo são típicas de sólidos com macroporos (PENA *et al.*, 2008). A classificação no tocante a tamanho de poros (Tabela 6) é especificada como a distância média entre duas paredes opostas, e segue recomendações da IUPAC.

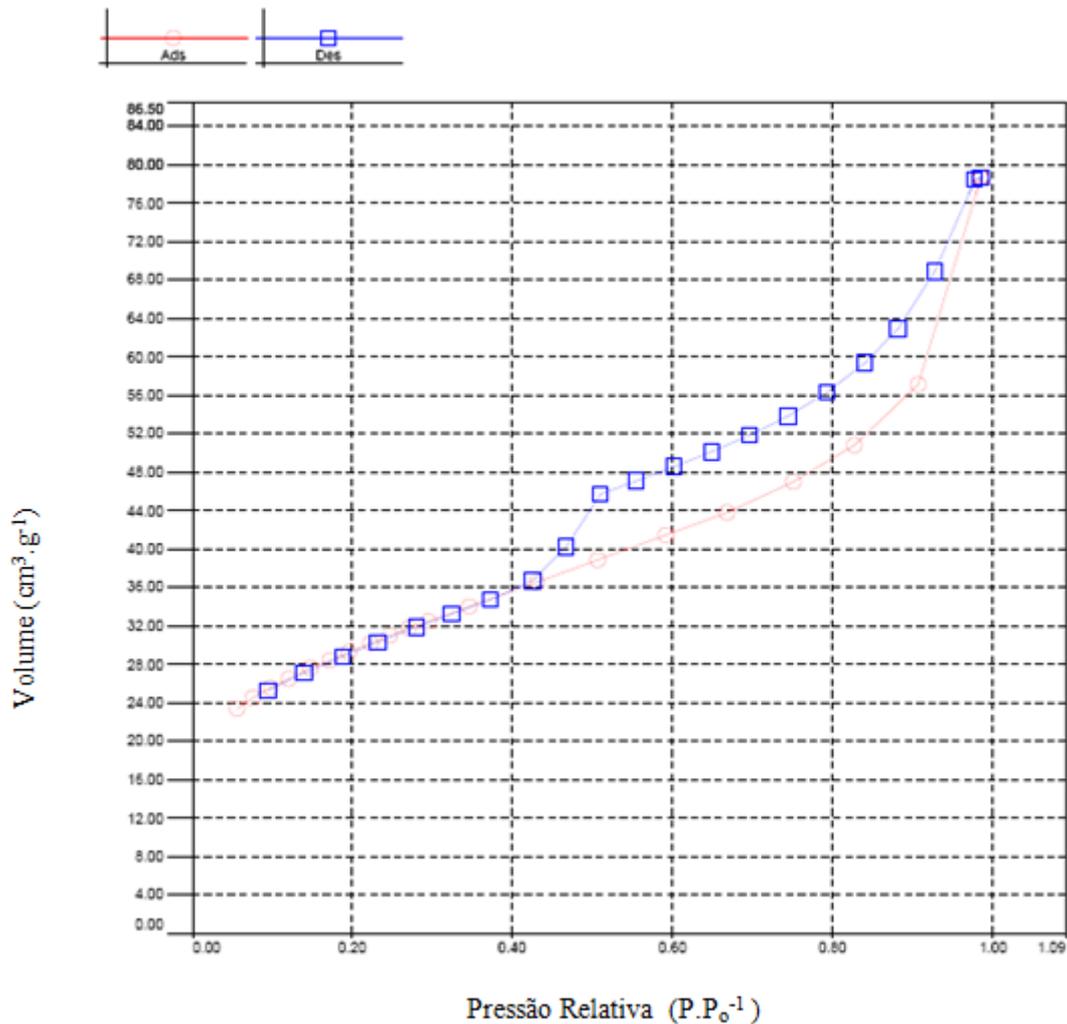
As Figuras 7 e 8 mostram a isoterma da argila *in natura* e da argila funcionalizada, respectivamente.

Figura 7 – Isoterma da argila *in natura*.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 8 – Isoterma da argila *funcionalizada*.



Fonte: A autora, 2017.

As isotermas obtidas, tanto da argila *in natura* (Figura 7) quanto a argila funcionalizada (Figura 8), apresentam dois ramos distintos. O inferior mostra a quantidade de gás adsorvida com o aumento da pressão relativa, enquanto que o ramo superior representa a quantidade de gás dessorvido no processo inverso. Esses dois tipos de isotermas são característicos de sólidos mesoporosos e macroporosos, nos quais o processo de evaporação é diferente do processo de condensação. Quando a condensação se dá dentro dos poros, onde as forças de atração são maiores devido à proximidade entre as moléculas, esta pode ocorrer a pressões menores do que em sólidos não porosos. A evaporação, porém, é dificultada pelo

formato do poro. Os diferentes caminhos caracterizam uma histerese entre os processos de adsorção e dessorção (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

As isotermas obtidas mostram que houve um aumento no volume dos poros na faixa de (17,32 – 42,87) % e da superfície específica na faixa de (16,11 – 37,02) % após o tratamento ácido aplicado a argila. A Tabela 12 apresenta os resultados obtidos experimentalmente.

Tabela 12 – Variação do volume dos poros e da superfície específica da argila esmectita, antes e depois do tratamento ácido.

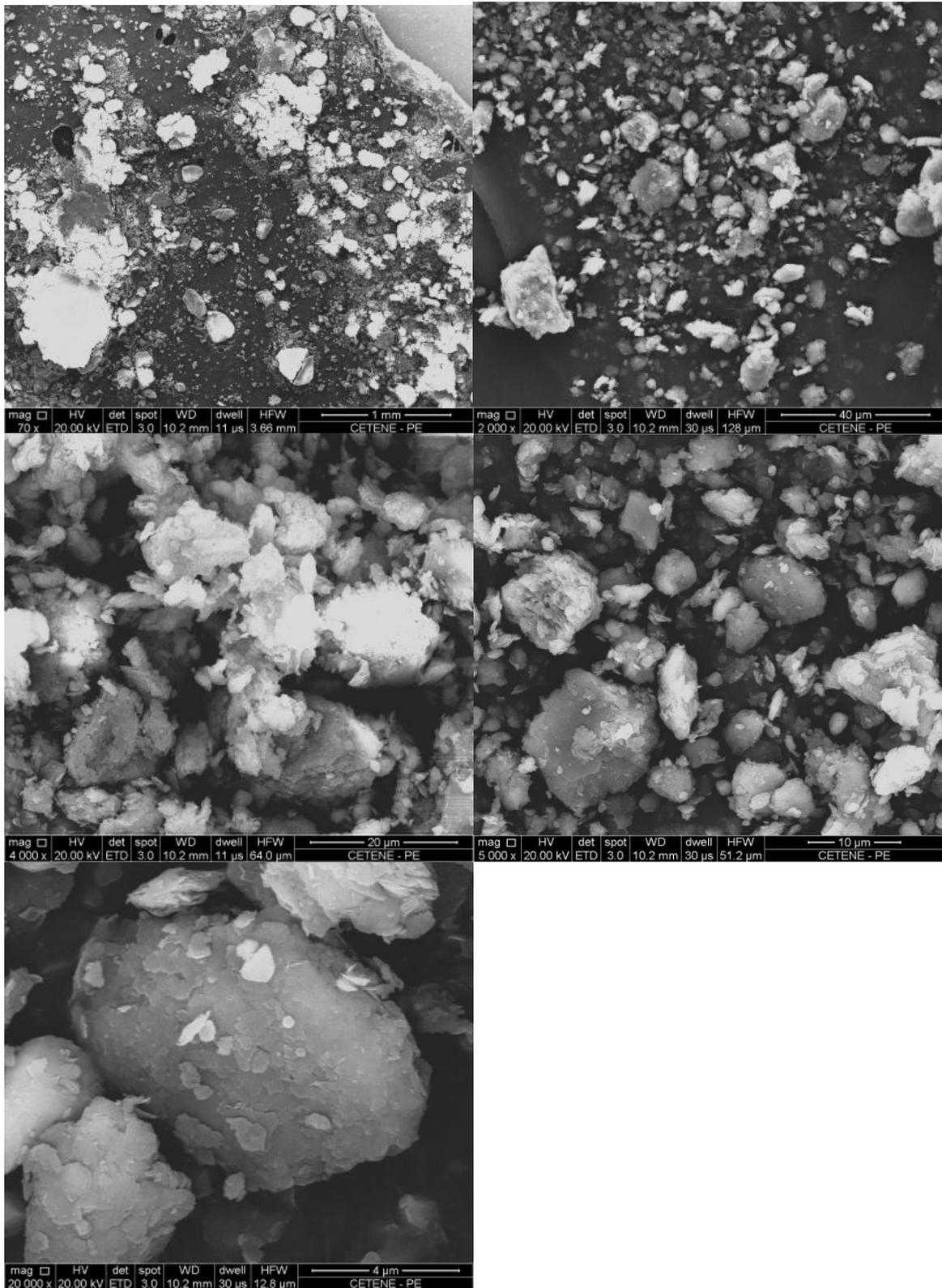
ADSORVENTES	VOLUME DOS POROS (cm ³ .g ⁻¹)	SUPERFÍCIE ESPECÍFICA (m ² .g ⁻¹)
<i>Argila In Natura</i>	16,35 - 67,02	46,67 - 72,92
<i>Argila Funcionalizada</i>	23,36 - 78,63	54,19 - 99,95

Fonte: A autora, 2017.

c) *Microscopia Eletrônica de Varredura* (MEV): a utilização do MEV acoplado com detector de EDS foi usado para caracterização morfológica e química (qualitativa) dos materiais produzidos. As imagens da MEV obtidas com alta resolução foram ordenadas de acordo com o aumento progressivo das lentes, tanto para a argila *in natura* (Figura 9), quanto para a argila funcionalizada (Figura 10). Foi constatado que, as imagens da amostra *in natura* da argila foram similares, apresentando uma distribuição de tamanho de grãos constituídos por aglomerados de pequenas partículas de perfil irregular dominante, que se unem através de sua superfície formando um agregado maior, demonstrando, desta forma, uma estrutura típica de argilas do grupo das esmectitas. Entretanto, as micrografias da argila esmectita *funcionalizada*, apresentaram morfologia lamelar. O tratamento com ácido sulfúrico promoveu uma ligeira separação das placas da argila natural, o que favoreceu um aumento da área superficial específica (ROSSETTO *et al.*, 2009).

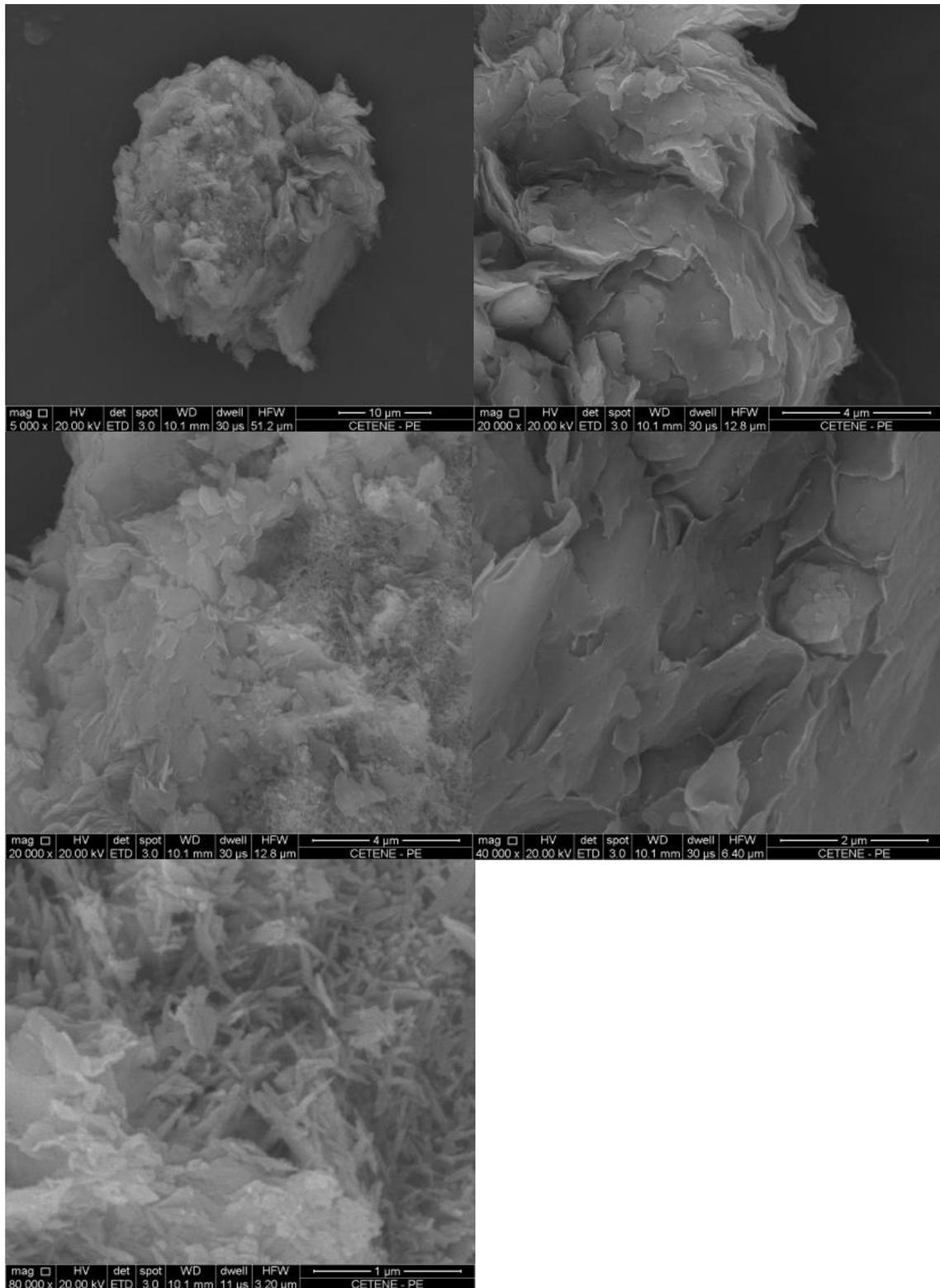
As observações micromorfológicas realizadas permitiram constatar que o fundo matricial é mais denso (menor porosidade) quando comparado aos outros horizontes identificados no perfil. Os revestimentos argilosos identificados em campo se encontram associados à porosidade cavitária, e apresentam limite externo nítido em relação ao fundo matricial e microestratificação paralela à parede dos poros (SANTOS *et al.*, 2003).

Figura 9 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da argila *in natura* nos aumentos na ordem de 1mm, 40 μ m, 20 μ m, 10 μ m e 4 μ m (CETENE-PE).



Fonte: A autora, 2017.

Figura 10 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da argila *funcionalizada* nos aumentos na ordem de 10 μm , 4 μm (2 imagens), 2 μm e 1 μm (CETENE-PE).

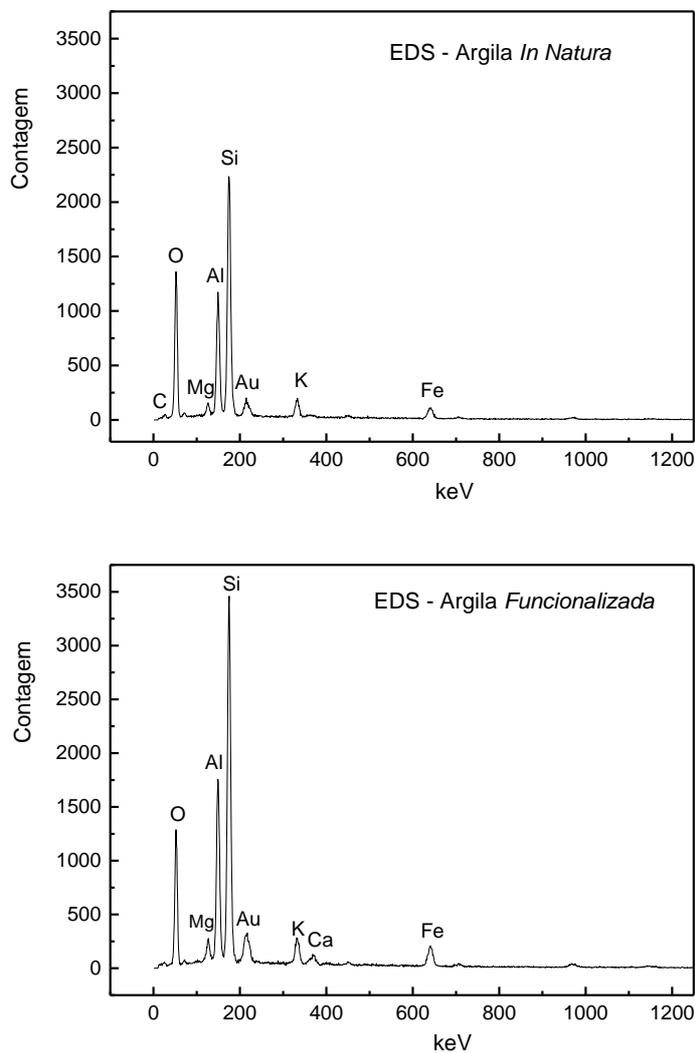


Fonte: A autora, 2017.

d) *Energy Dispersive Spectroscopy* (EDS):

Na Figura 11 estão apresentados os espectros de EDS da argila *in natura* e *funcionalizada*, respectivamente.

Figura 11 – Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) da argila *in natura* e da argila *funcionalizada*.



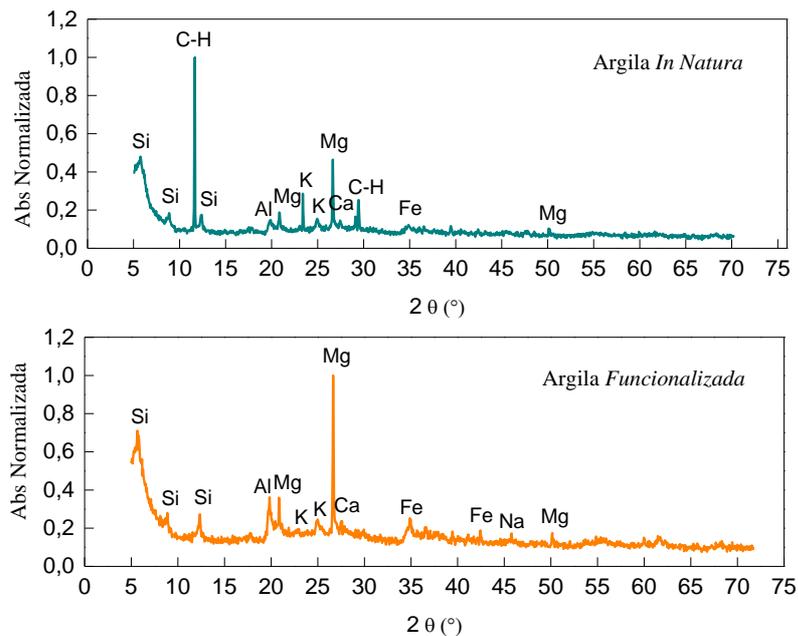
Fonte: A autora, 2018.

Pelos espectros de EDS, verificou-se que as argila *in natura* e *funcionalizada* apresentaram, em uma análise qualitativa e quantitativa, coerência com os resultados obtidos nas análises de sua composição química.

e) Difração de raios-X (DRX):

A técnica de difração de raios-X é a mais utilizada na determinação das fases cristalinas de argilominerais, os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios-X. Os difratogramas obtidos para as amostras de argila *in natura* e argila *funcionalizada*, estão apresentados na Figura 12 e mostram padrões clássicos de esmectitas (FOLETTTO *et al.*, 2000). O difratograma da argila *in natura* apresentou um pico de reflexão em aproximadamente $5,75^\circ$ com espaçamento basal (d001) de 1,536 nm. Um espaçamento basal entre 1,36 – 1,50 nm é característico de argilas esmectitas no estado normal (COGO, 2011).

Figura 12 – Difratogramas da esmectita verde, *in natura* e *funcionalizada*.



Fonte: A autora, 2018.

A identificação dos cátions presentes nos difratogramas da argila *in natura* e *funcionalizada* foi realizada através das cartas cristalográficas: do SiO_2 (45-406) ($7,98^\circ$; $8,69^\circ$; $13,55^\circ$); do CaO (01-082-1691 43-1001); do CaCO_3 (01-071-2396) ($27,09^\circ$); do MgO (01-071-1176 43-1022); do MgCO_3 (WATABE; MIURA, 2009) ($21,29^\circ$; $26,21^\circ$; $50,70^\circ$); do Al_2O_3 (01-086-1410) ($19,91^\circ$); do Fe_2O_3 (01-073-2234 33-664) ($35,33^\circ$; $42,32^\circ$); do Na_2O

(01-077-2148 23-528) (46,68°); do K₂O (01-089-3998 47-1701) (24,55°; 25,01°) e do C-H (01-072-7672) (11,80°; 29,20°).

Observou-se, comparando os difratogramas da argila *in natura* com o da *funcionalizada*, que houve um aumento do teor de silício com a ativação ácida, o qual está de acordo com a formação da fase sílica amorfa. Após uma parte da folha octaédrica ter sido dissolvida no decorrer do ataque ácido, uma forma amorfa de ácido silícico pode ser produzido do silício tetraédrico (FOLETTO *et al.*, 2000).

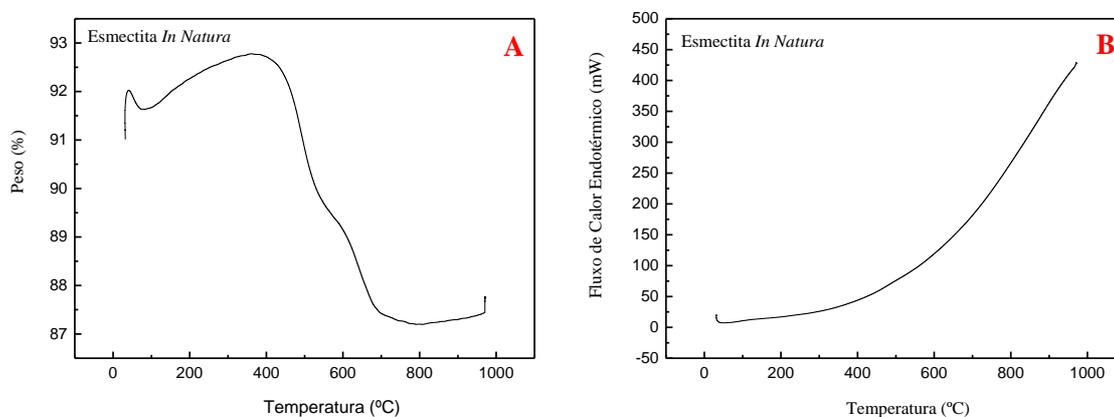
A argila ativada com o ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄) confirma que a estrutura da esmectita foi parcialmente preservada, mesmo sob severas condições de ativação. A Tabela 11 mostrou a alteração na composição química da argila antes e após o tratamento com o ácido, evidenciando a redução do CaO e K₂O, que indicou que os cátions trocáveis Ca²⁺ e K⁺ foram substituídos por íons de hidrogênio (H⁺) e/ou por cátions polivalentes lixiviados da folha octaédrica (RODRIGUES, 2006).

f) Termogravimetria (TG):

A termogravimetria é a técnica utilizada para medir as variações de massa de uma amostra durante o aquecimento. Os principais itens medidos incluem: evaporação, sublimação, decomposição, oxidação, redução e adsorção e dessorção de gás.

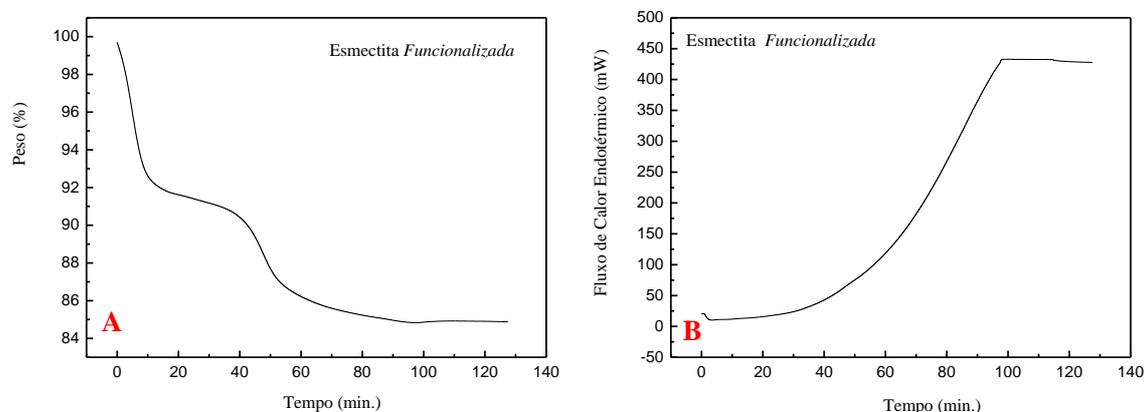
A esmectita verde *in natura* e *funcionalizada* apresentou perfis das Figuras 13 e 14.

Figura 13 – Curva termogravimétrica da esmectita *in natura*.



Fonte: A autora, 2018.

Figura 14 – Curva termogravimétrica da esmectita *funcionalizada*.

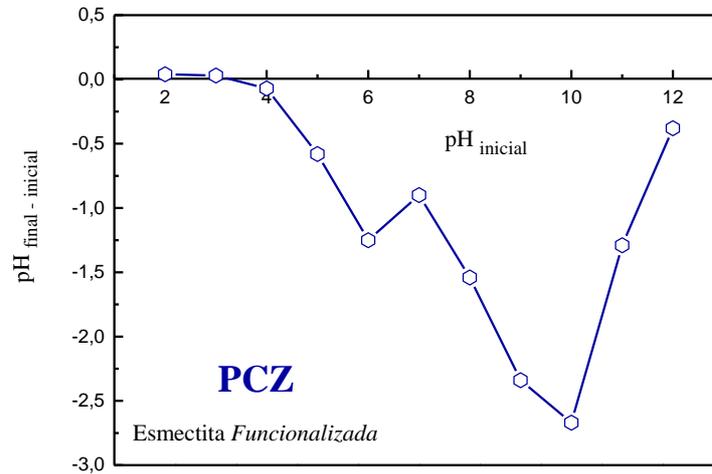


Fonte: A autora, 2018.

A Figura 13 mostrou que houve uma perda de peso na primeira etapa de aquecimento (até 100 °C) e refere-se à água adsorvida nos materiais (umidade). Em seguida, entre as temperaturas 100 °C a 400 °C houve ganho de massa indicando que ocorreu a oxidação de metais presentes (ou impurezas) e posteriormente a decomposição a altas temperaturas do óxido formado, a desidroxilação (DHX) dos minerais argilosos, onde os carbonatos se decompõem até atingir a temperatura de estabilidade (700 °C). Entre 800 e 1000 °C ocorreu a decomposição dos silicatos. Após o tratamento ácido da argila (Figura 14 A) observou-se uma perda de peso acentuada, indicando a desidroxilação (DHX) dos minerais argilosos, decomposição dos carbonatos e nas temperaturas mais altas a decomposição dos silicatos. Essas reações são endotérmicas, de acordo com Rossetto *et al.*, (2009).

g) Ponto de Carga Zero (PCZ):

Figura 15 – Ponto de carga zero (PCZ) da argila esmectita funcionalizada.



Fonte: A autora, 2018.

O *ponto de carga zero (PCZ)* é uma caracterização importante, pois indica o valor do pH, no qual a argila apresenta carga eletricamente nula em sua superfície. O resultado obtido para a argila (esmectita *funcionalizada*) foi $\text{pH}_{\text{PCZ}} \approx 3$ (Figura 15) e o pH das soluções para a se obter as isotermas, foram: 2,4 para as isotermas de equilíbrio de adsorção; e 2,3; 2,4 e 2,5 para as isotermas das cinéticas de adsorção. Portanto, os pH's da soluções que ficaram em contato com a argila foram sempre menores do que o valor do pH_{PCZ} , indicando que a superfície do adsorvente fica carregada positivamente, o que dificulta a adsorção ou troca iônica dos cátions em solução.

4.2.2 Carvão Ativado (C.A.)

a) *Análise Química Quantitativa:* a composição química do carvão ativado foi determinada por gravimetria e por Espectrofotômetro de Absorção Atômica (modelo SHIMADZU 6300 AA). As concentrações estão apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13 – Composição do carvão ativado.

COMPOSIÇÃO	CARVÃO ATIVADO (%)
Perda ao fogo (1000°C)	95,78
Cinzas	3,95
	CINZAS DO C.A. (mg.L ⁻¹)
FeO	171,65
Na ₂ O	301,60
K ₂ O	2.287,65
Mn	0,00
Zn	6,05
Cu	0,00
Cr	0,00
Pb	11,78
Cd	0,33
Ni	0,00
TOTAL (%)	100,00

Fonte : A autora, 2018.

A qualidade físico-química do carvão ativado depende diretamente de vários fatores como: origem da madeira, processo de carbonização, transporte, manuseio e estocagem dentre outras coisas. Até a umidade relativa do ar pode afetar suas características uma vez que o carvão vegetal é bastante higroscópico. Por isso, é considerado um material bastante heterogêneo.

O carvão ativado apresenta em sua estrutura átomos de carbono com valência insaturada, grupos funcionais, e componentes inorgânicos. Entretanto, o teor de cinzas ou a quantidade de impurezas agregadas à superfície do carvão vegetal, também é, um importante parâmetro de qualidade.

As cinzas obtidas com a queima do carvão foram caracterizadas quimicamente através das técnicas de Absorção Atômica. Os percentuais encontrados de cada elemento da

composição do carvão ativado (Tabela 13) são compatíveis com os descritos na literatura (Tabela 14 e 15).

Tabela 14 – Composição do carvão ativado (literatura).

DETERMINAÇÃO	CARVÃO ATIVADO (%)
Carbono	75
Materiais Voláteis	24
Cinzas	1

Fonte: Fallavena *et al.* (2013).

Tabela 15 – Composição química das cinzas do carvão ativado.

DETERMINAÇÃO	CINZAS (carvão ativado) %
SiO ₂	58,43
Al ₂ O ₃	29,52
Fe ₂ O ₃	4,80
CaO	1,44
K ₂ O	2,72
SO ₃	1,06
Na ₂ O	0,16
TiO ₂	1,40
MgO	0,47
TOTAL	100,00

Fonte: Fallavena *et al.* (2013).

As cinzas reduzem a adsorção por bloquear a porosidade da matriz carbônica e adsorver preferencialmente água, devido a seu caráter hidrofílico.

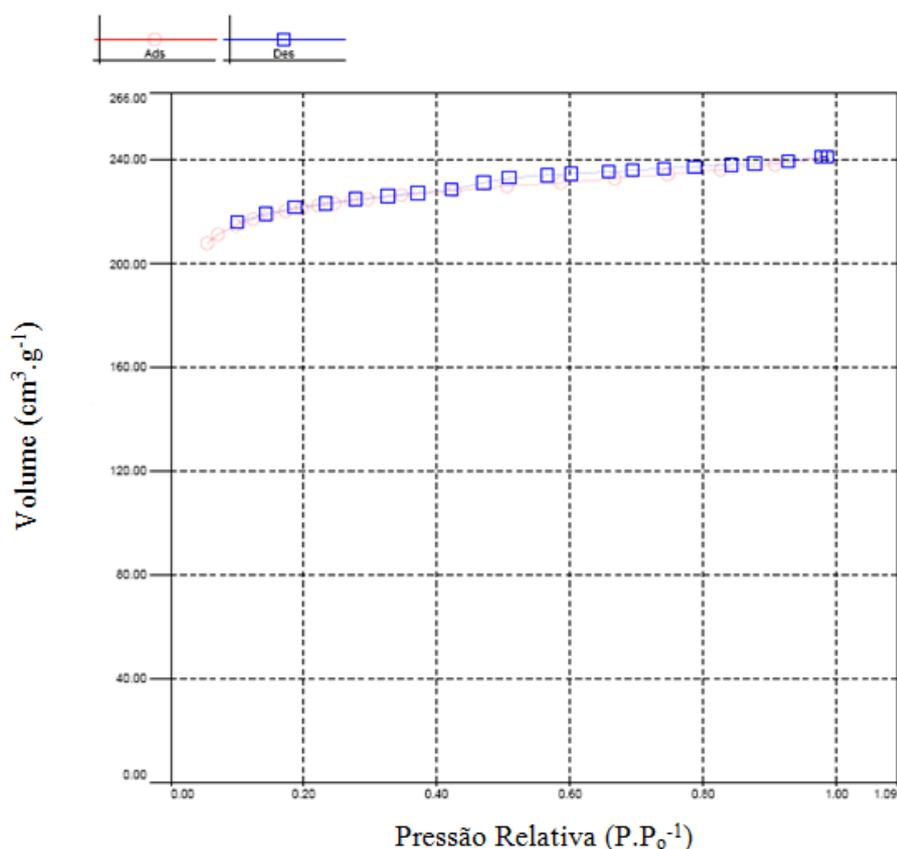
b) *Brunauer, Emmett e Teller* (BET): o formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido. A Figura 16 mostrou a isoterma do carvão ativado. Várias são as formas de isotermas conhecidas até hoje, porém, todas são variações de seis tipos principais. Essa isoterma pode ser classificada como sendo do tipo I (classificação IUPAC –

International Union of Pure and Applied Chemistry). As isotermas deste tipo são típicas de sólidos com microporosidade. (PENA *et al.*, 2008). A classificação no tocante a tamanho de poros (Tabela 6) é especificada como a distância média entre duas paredes opostas, e segue recomendações da IUPAC.

A Figura 16 mostrou a isoterma do carvão ativado como sendo do tipo I. Apresentou um ramo quase vertical na primeira região da curva. Isto se deve à grande facilidade de adsorção em poros com diâmetros menores que 20 Å. Após o preenchimento dos microporos, que acontece em ordem crescente de tamanho, praticamente não há outras regiões onde a adsorção seja significativa. A curva, portanto mostrou uma região quase constante que volta a crescer quando o fenômeno de condensação começa a ocorrer (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

Segundo Zuim (2010), a isoterma apresenta uma inclinação inicial muito grande seguida por uma região quase horizontal, o que indica alta afinidade do adsorvente pelo soluto (Figura 16).

Figura 16 – Isotherma do carvão ativado.



Fonte: A autora, 2017.

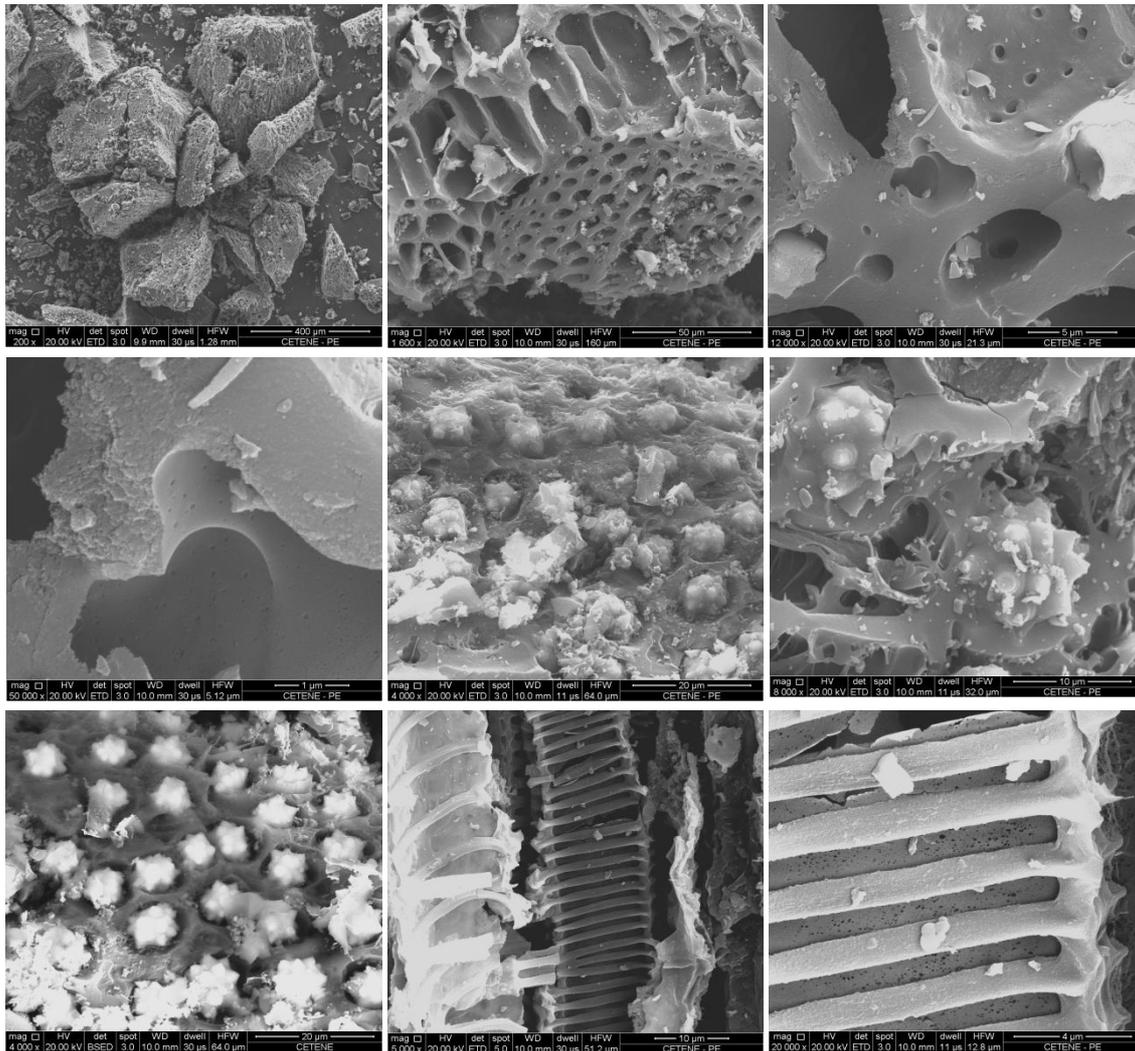
c) *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*: as imagens obtidas com alta resolução foram ordenadas de acordo com o aumento progressivo das lentes (Figura 17). A utilização do MEV acoplado com detector de EDS foi usado para caracterização morfológica e química (qualitativa).

A preparação apropriada de uma amostra garante a reprodução e a confiabilidade da investigação. Para a observação no MEV, a amostra deve estar livre de umidade e limpa, além disso, deve ser condutora e resistente ao feixe de elétrons.

A análise por MEV mostrou um material com poros em forma de crateras (tipo colméia), não mostra a presença de agregados contendo núcleos pesados. Esse resultado é um indicativo de que os óxidos metálicos devem estar distribuídos uniformemente no material (RAMOS *et al.*, 2009). Podemos constatar que, as imagens do carvão ativado apresentam uma distribuição de tamanho de grãos constituídos por aglomerados de pequenas partículas de perfil irregular dominante, que se unem através de sua superfície formando um agregado maior (Figura 17).

Observa-se a existência de cristais, aparentemente, trata-se de cristais de quartzo, uma vez que nenhum outro elemento além do silício foi detectado no EDS (Figura 18). É interessante notar a tendência desses cristais se acumularem nas zonas de fronteira entre porções da estrutura com diferenças de texturas e distribuição dos poros. As observações micromorfológicas realizadas permitiram constatar que o fundo matricial é mais denso (menor porosidade) quando comparado aos outros horizontes identificados no perfil (ROSSETTO *et al.*, 2009).

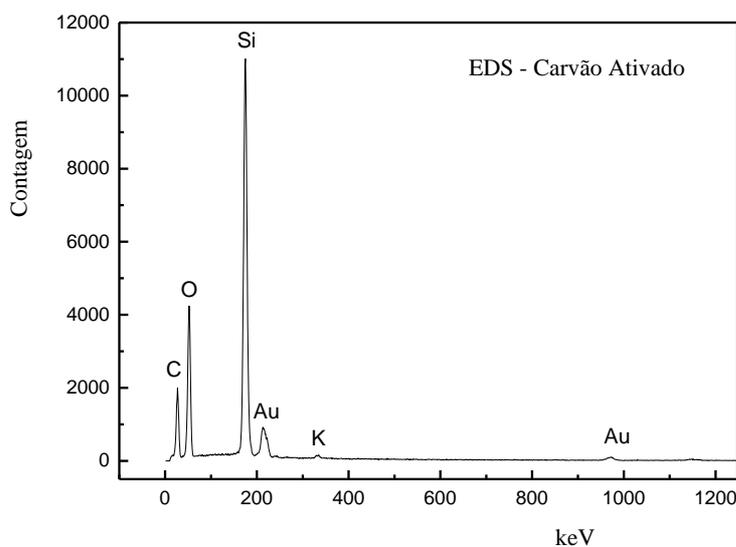
Figura 17 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do carvão ativado (CETENE – PE).



Fonte: A autora, 2017.

d) *Energy Dispersive Spectroscopy (EDS):*

Figura 18 – *Energy Dispersive Spectroscopy (EDS)* do carvão ativado.



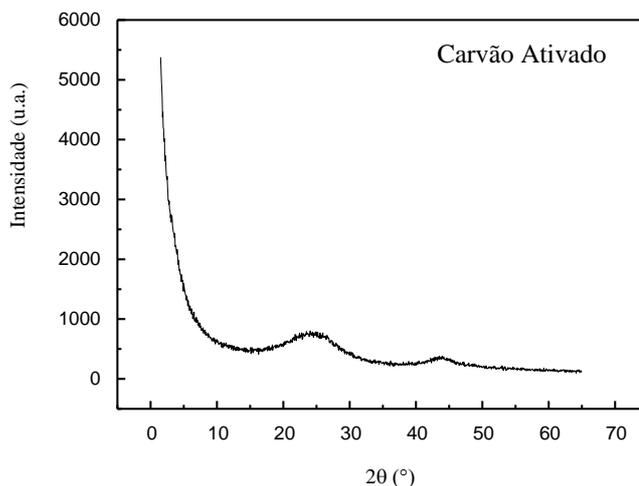
Fonte: A autora, 2018.

A análise por EDS é uma ferramenta muito importante do MEV para a caracterização de materiais metálicos e semicondutores, pois identifica a composição da amostra qualitativamente. O oxigênio é o principal átomo que aparece na rede de carbono, além do silício (SiO_2), aparecendo principalmente como grupos funcionais carbonila, hidroxila e enóis (Figura 18). Estes grupos influenciam nas propriedades de adsorção do material e também na reatividade. A maioria dos autores define que a estrutura de um carvão ativado pode ser representada como lâminas de anéis aromáticos, com espaços entre as mesmas, que são poros formados durante o processo de produção. Possuem pequena quantidade de hetero-átomos ligados aos átomos de carbono, como hidrogênio, oxigênio, enxofre e nitrogênio, bem como vários outros compostos, originados dos materiais utilizados em sua produção ou gerados em sua manufatura (PANIZZA *et al.*, 2000).

Observa-se a existência de cristais, aparentemente, trata-se de cristais de quartzo, uma vez que nenhum outro elemento além do silício foi detectado no EDS (Figura 18).

e) Difração de raios-X (DRX):

Figura 19 – Difração de raios-X (DRX) do carvão ativado.



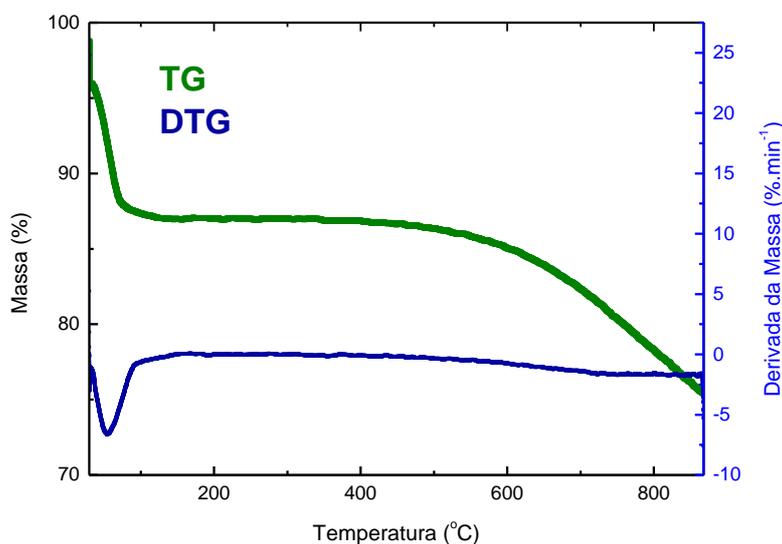
Fonte: A autora, 2018.

Através do difratograma gerado pelo cruzamento dos dados de intensidade e ângulo de fase pôde-se determinar se o material em estudo apresenta estrutura cristalina ou amorfa. A Figura 19 mostra que o carvão ativado usado para o estudo desse trabalho apresenta estrutura amorfa. Isso ocorre porque o carvão com menor teor de cinzas, a identificação direta dos minerais por DRX é dificultada pela interferência da matéria orgânica presente.

A DRX é uma técnica não destrutiva, amplamente estabelecida para medir com boa reprodutibilidade os parâmetros estruturais dos materiais carbonosos. Materiais carbonosos, como carvões, podem ser diferenciados a partir das dimensões de seus cristalitos. Quanto mais ordenada for a estrutura carbonosa maior será a dimensão dos cristalitos. A cristalinidade de uma estrutura carbonosa pode ser identificada pela forma do pico (002) do carbono. Picos estreitos representam grande grau de ordenamento estrutural. O difratograma de raios X da amostra de carvão apresenta platô na região entre 15° a 30°, efeito característico de materiais amorfos. Um pico em 26° é característico de quartzo (forma cristalina da sílica) (LOPES *et al.*, 2013).

f) Termogravimetria (TG)

Figura 20 – Análise Termogravimétrica do carvão ativado.

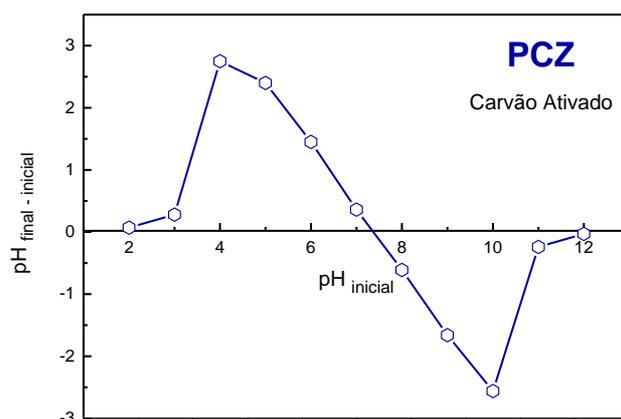


Fonte: A autora, 2018.

A Figura 20 mostra a curva do TG, onde se pode observar a perda da massa com o tempo. Ocorreram duas perdas de massa, de forma significativa. A primeira ocorreu à temperatura abaixo de 120°C, provavelmente, devido à perda de umidade e/ou água de constituição. E, a segunda perda de massa ocorreu à temperatura acima de 500°C, possivelmente devido ao efeito da lenta decomposição de frações de uma estrutura mais complexa, supostamente devido a lignina presente em materiais de origem vegetal. O carvão ativado reduziu sua massa, cerca de 25% do valor inicial. Conseqüentemente, os 75% restante, demonstrou estabilidade térmica (THIAGO, 2018).

g) Ponto de Carga Zero (PCZ)

Figura 21 – Ponto de Carga Zero (PCZ) do carvão ativado.



Fonte: A autora, 2018.

O *Ponto de Carga Zero* (pH_{PCZ}) é uma caracterização extremamente importante para os materiais adsorventes, pois tal parâmetro indica o valor do pH no qual um sólido apresenta carga eletricamente nula em sua superfície. Quando o pH da solução é menor do que o pH_{PCZ} do material sólido, a superfície deste ficará carregada positivamente, enquanto que se o pH da solução for maior do que o pH_{PCZ} do material sólido a superfície deste ficará carregada negativamente. Este parâmetro é importante porque informa a carga na superfície do adsorvente em função do pH e, desta forma pode-se fazer uma avaliação dependendo do pH da solução, da eficiência na adsorção para determinados adsorventes (DEOLIN *et al.*, 2013).

O resultado obtido para o carvão ativado foi $pH_{PCZ} \approx 7,3$ (Figura 21) e o pH das soluções para a se obter as isotermas, foram: 2,4 para as isotermas de equilíbrio de adsorção; e 2,3; 2,4 e 2,5 para as isotermas das cinéticas de adsorção. Portanto, os pH's da soluções que ficaram em contato com o carvão ativado foram sempre menores do que o valor do pH_{PCZ} , indicando que a superfície do adsorvente fica carregada positivamente, o que dificulta a adsorção ou troca iônica dos cátions em solução.

4.3 PROCESSO ADSORTIVO EM SISTEMA BATELADA

Foi realizado para os dois adsorventes utilizado neste trabalho.

4.3.1 Argila

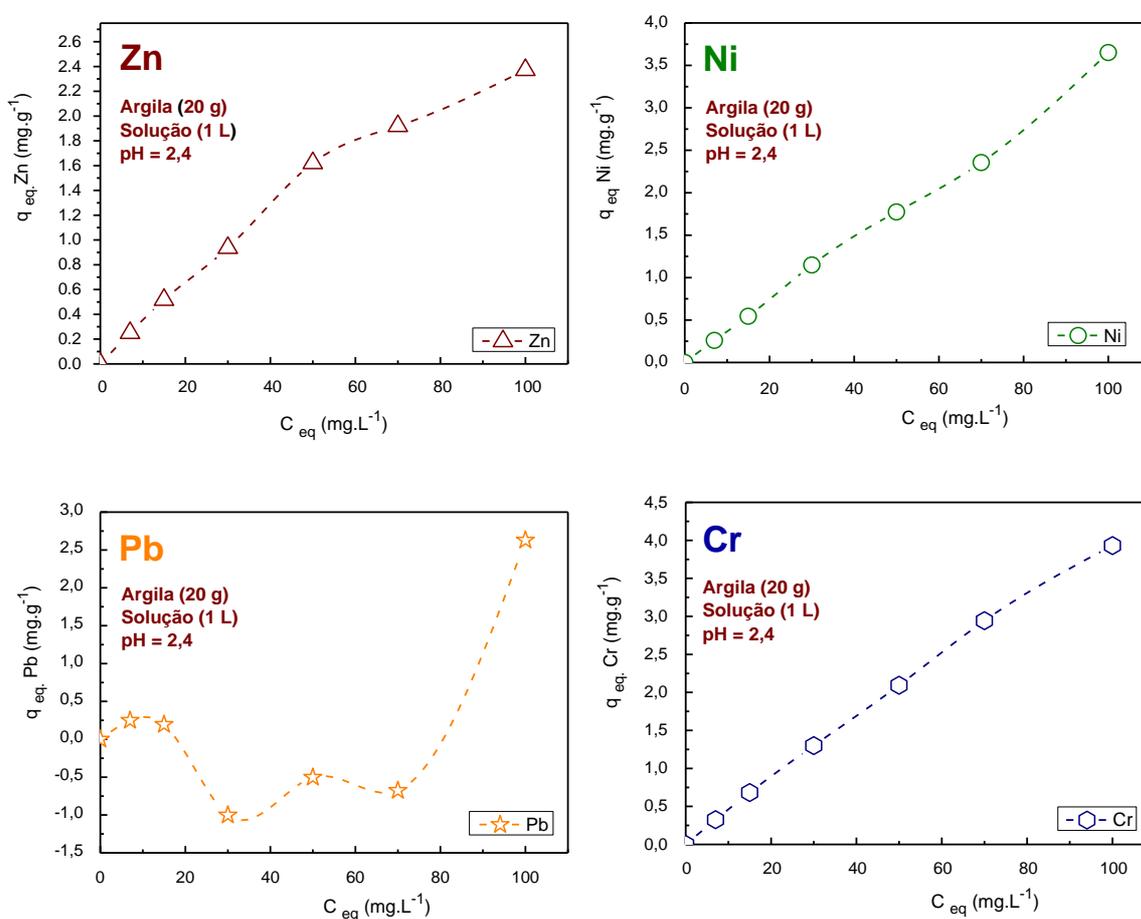
O processo adsortivo foi analisado através do equilíbrio e da cinética.

4.3.1.1 Equilíbrio de Adsorção

a) MONO-METAL

A isoterma do equilíbrio de adsorção da argila com um metal (zinco (Zn); níquel (Ni); chumbo (Pb) ou cromo (Cr)) em solução, para o pH=2,4, encontra-se na Figura 22.

Figura 22 – Concentração de equilíbrio do metal (zinco (Zn), níquel (Ni), chumbo (Pb) ou cromo (Cr)), adsorvidos por 20 g da argila ($\Phi < 0,60$ mm = 30 mesh) em 1 L da solução “sintética” de bateria no pH=2,4.

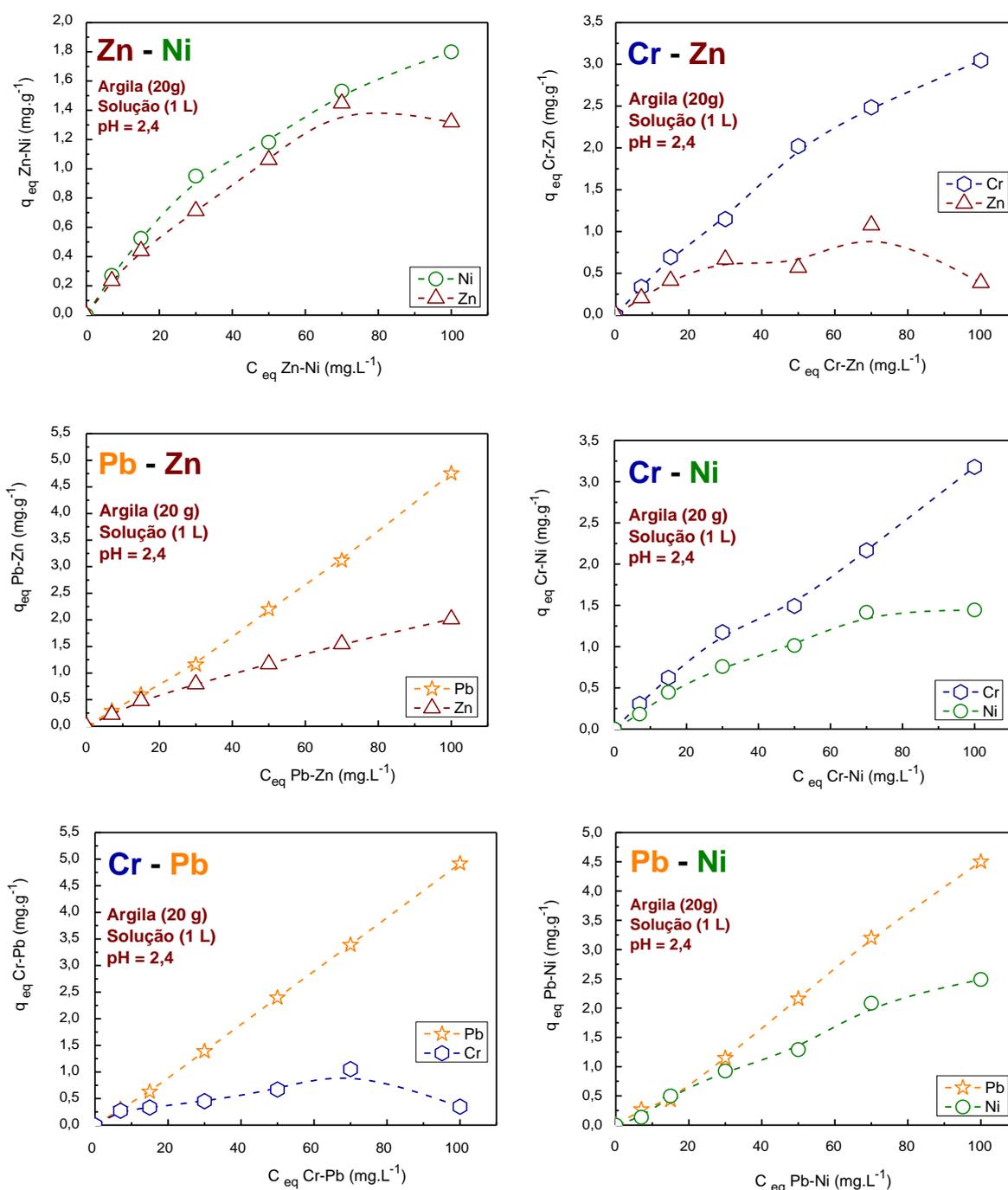


Fonte: A autora, 2016.

b) DUPLO-METAL

As isotermas do equilíbrio de adsorção da argila com as duplas dos metais (Zn-Ni); (Cr-Zn); (Pb-Zn); (Cr- Ni); (Cr-Pb) e (Pb-Ni) em solução, para o pH=2,4, encontra-se na Figura 23.

Figura 23 – Concentrações de equilíbrio das duplas dos metais adsorvidos por 20 g da argila ($\Phi < 0,60$ mm= 30 mesh) em 1 L da solução “sintética” de bateria no pH=2,4.

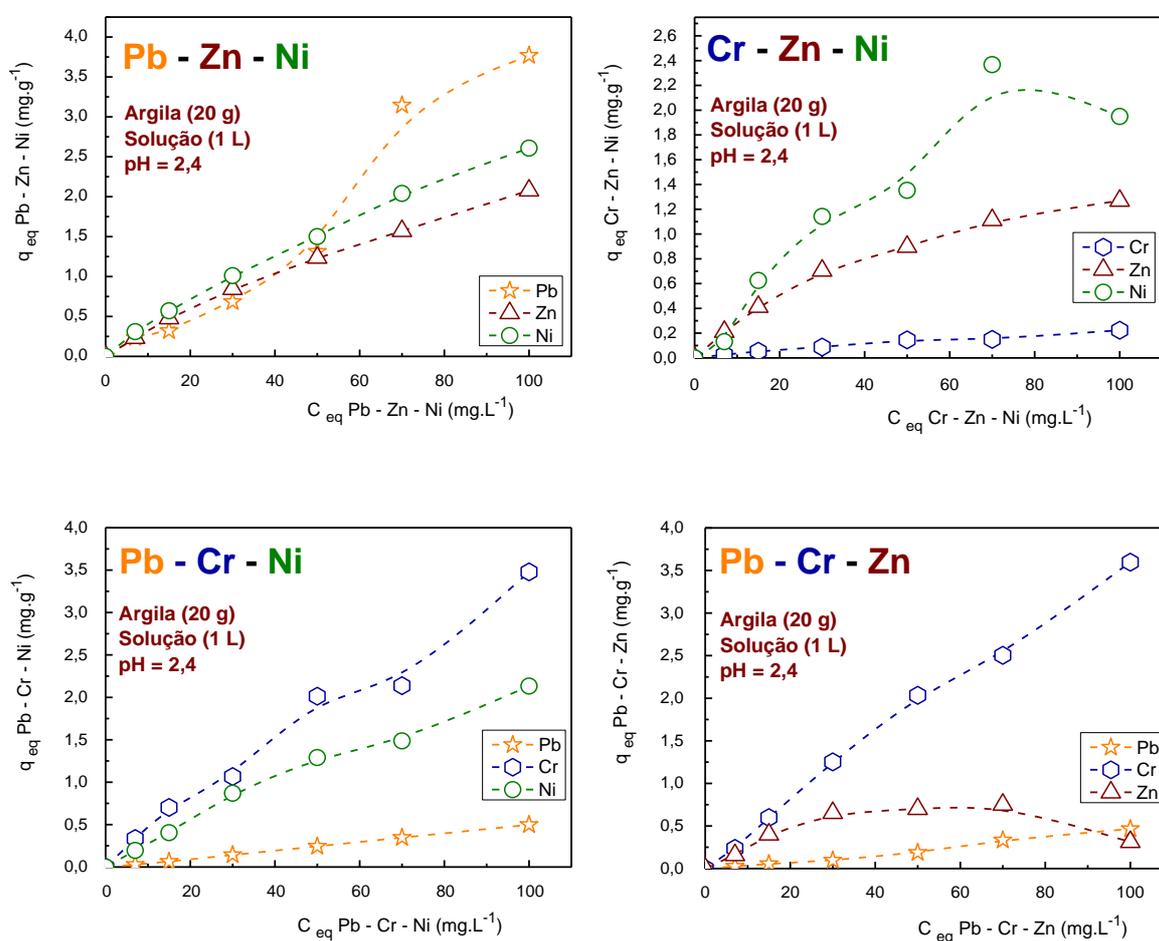


Fonte: A autora, 2016.

c) TRIPLO-METAL

As isotermas do equilíbrio de adsorção da argila com os triplos metais (Pb-Zn-Ni); (Cr-Zn-Ni); (Pb-Cr-Ni) e (Pb-Cr-Zn) em solução, para o pH=2,4, encontra-se na Figura 24.

Figura 24 – Concentrações de equilíbrio dos triplos metais adsorvidos por 20 g da argila ($\Phi < 0,60 \text{ mm} = 30 \text{ mesh}$) em 1 L da solução “sintética” de bateria no pH=2,4.

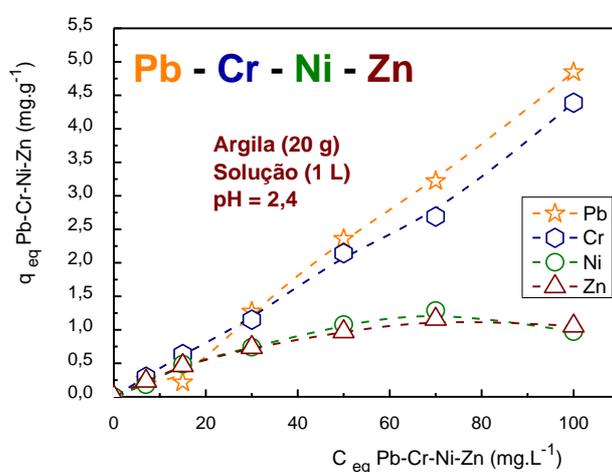


Fonte: A autora, 2016.

d) QUADRUPLO-METAL

As isotermas do equilíbrio de adsorção da argila com os quatro metais (Pb-Cr-Ni-Zn) em solução, para o pH=2,4, encontra-se na Figura 25.

Figura 25 – Concentrações de equilíbrio dos quatro metais adsorvidos por 20 g da argila ($\Phi < 0,60$ mm= 30 mesh) em 1 L da solução “sintética” de bateria no pH=2,4.



Fonte: A autora, 2016.

4.3.1.2 Cinética de Adsorção

Antes de iniciar os estudos da competitividade dos metais no processo de adsorção pela argila, foi realizado uma *prova em branco*, para os quatro metais em estudo, como mostra a Tabela 13. Essa *prova em branco* consistiu em determinar traços dos metais pesados, em estudo, que podem ser acrescidos, indevidamente, aos resultados das análises, devendo ser subtraídos para se obter o valor real.

a) **PROVA EM BRANCO****Tabela 16** – Concentração dos eletrólitos: Pb, Zn, Ni e Cr, lixiviados da argila *funcionalizada* em função do tempo nos pH's = 2,3 ; 2,4 e/ou 2,5 em água destilada.

Tempo (min.)	CONCENTRAÇÃO (mg.L ⁻¹)											
	Pb			Zn			Ni			Cr		
	pH 2,3	pH 2,4	pH 2,5	pH 2,3	pH 2,4	pH 2,5	pH 2,3	pH 2,4	pH 2,5	pH 2,3	pH 2,4	pH 2,5
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0,0048	0,0227	0,0347	0	0	0	0,0904	0	0,0073
10	0	0	0	0	0,0067	0,0195	0	0	0	0	0	0
20	0	0	0	0,0104	0,0514	0,0450	0	0	0	0	0	0,0171
40	0	0	0	0	0,0227	0,0123	0	0	0	0	0	0,0122
90	0	0	0	0	0,0051	0,0147	0	0	0	0	0	0,0171
120	0	0	0	0	0,0131	0,0195	0	0	0	0	0	0,0073

Fonte: A autora, 2016.

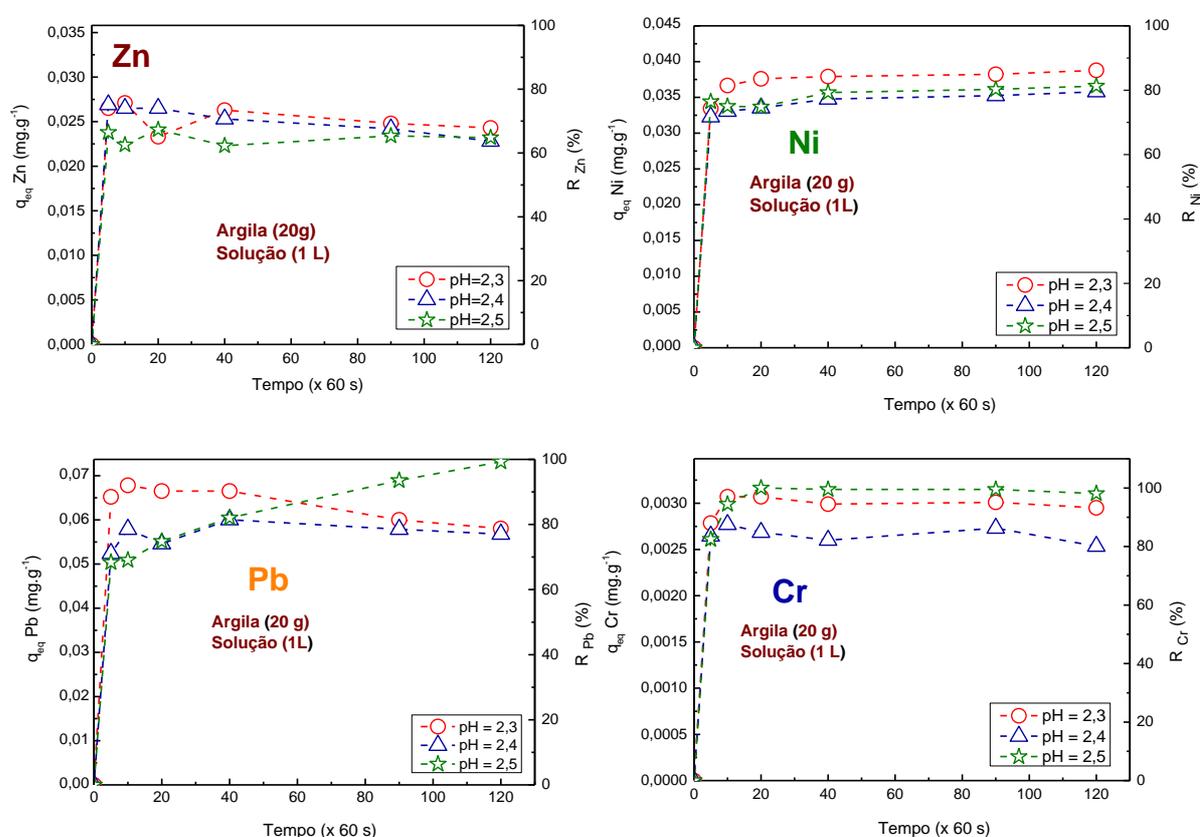
Com os resultados obtidos (Tabela 16) foi observado que o Pb e o Ni não foram encontrados nas águas destiladas nos três pH's em estudo. No entanto, o Cr apresentou traços, no pH=2,3 da água destilada no tempo de 5 min, mas logo em seguida foi adsorvido. Também não foi encontrado o Cr no pH=2,4, mas no pH=2,5 o metal lixiviou uma maior quantidade para os vários tempos de análise do experimento. O eletrólito Zn foi o que mais lixiviou da argila nos pH's 2,3; 2,4 e 2,5 em estudo e nos tempos de agitação do experimento.

Na sequência, foi preparada uma solução “sintética” de bateria contendo, apenas, um (01) eletrólito na concentração determinada pela solução de origem, ou seja, 0,715 mg/L de Zn, 0,908 mg/L de Ni, 1,475 mg/L de Pb ou 0,063 mg/L de Cr. Em seguida, esta solução, foi preparada com dois, três ou quatro eletrólitos, com a finalidade de construir as isotermas de adsorção e analisar a competitividade dos eletrólitos contidos na solução, pela argila esmectita *funcionalizada*.

b) PROCESSO ADSORTIVO MONO-METAL

As isotermas da cinética de adsorção da argila *funcionalizada* com um metal (zinco (Zn); níquel (Ni); chumbo (Pb) ou cromo (Cr)) em solução, para os pH's 2,3; 2,4 e 2,5, encontram-se na Figura 26.

Figura 26 – Quantidade adsorvida e remoção, em relação ao tempo, do processo adsortivo na argila *funcionalizada* ($\Phi < 0,60$ mm = 30 mesh) dos quatro metais individuais (Zn, Ni, Pb ou Cr) nos pH's 2,3; 2,4 e 2,5 da solução “sintética” de bateria.



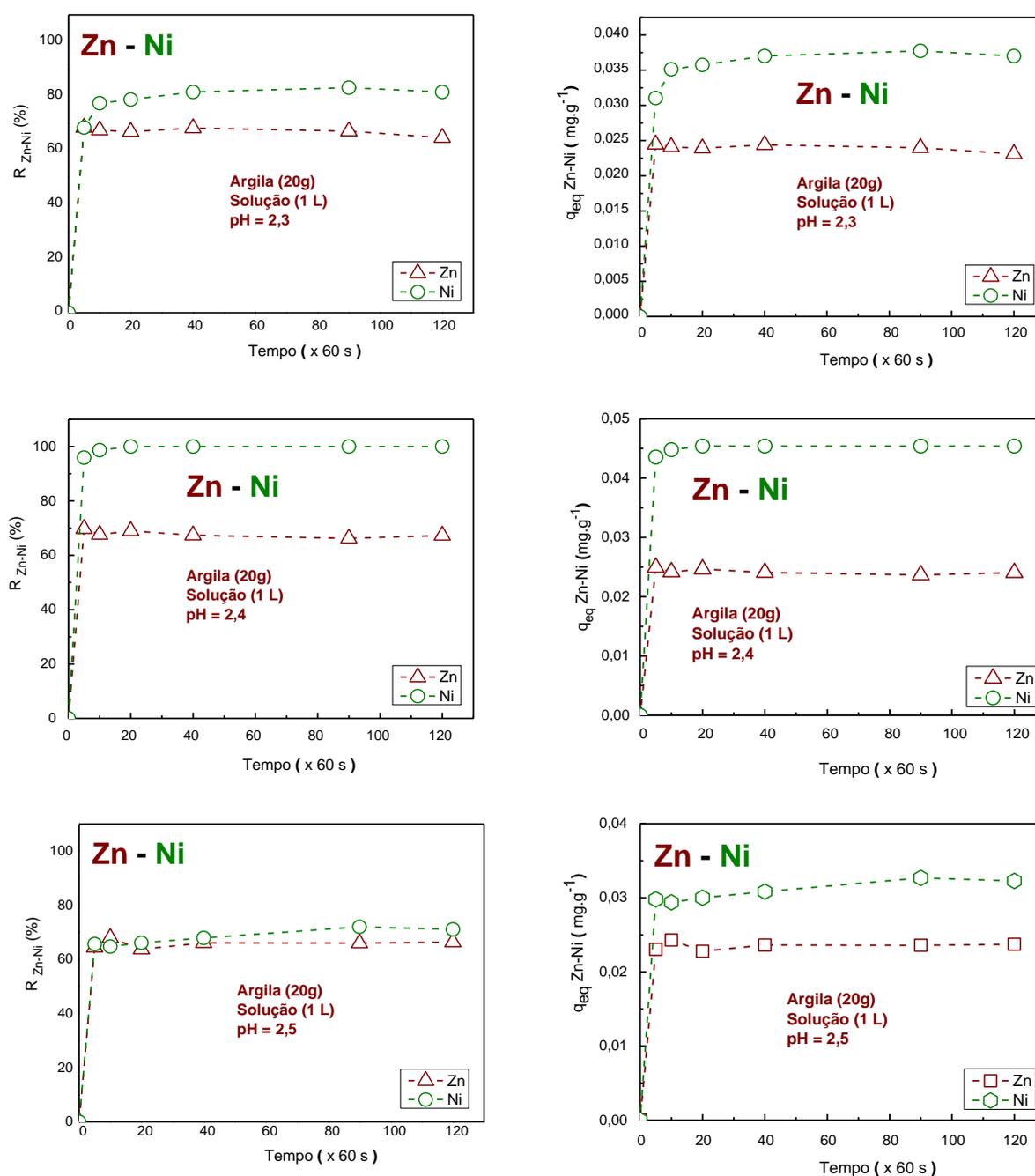
Fonte: A autora, 2016.

Entre cátions de mesma valência, a seletividade aumenta com o raio iônico, em função do decréscimo do grau de hidratação, pois quanto maior for o volume do íon, mais fraco será seu campo elétrico na solução. (PADILLA-ORTEGA *et al.*, 2013).

c) PROCESSO ADSORTIVO DUPLO-METAL

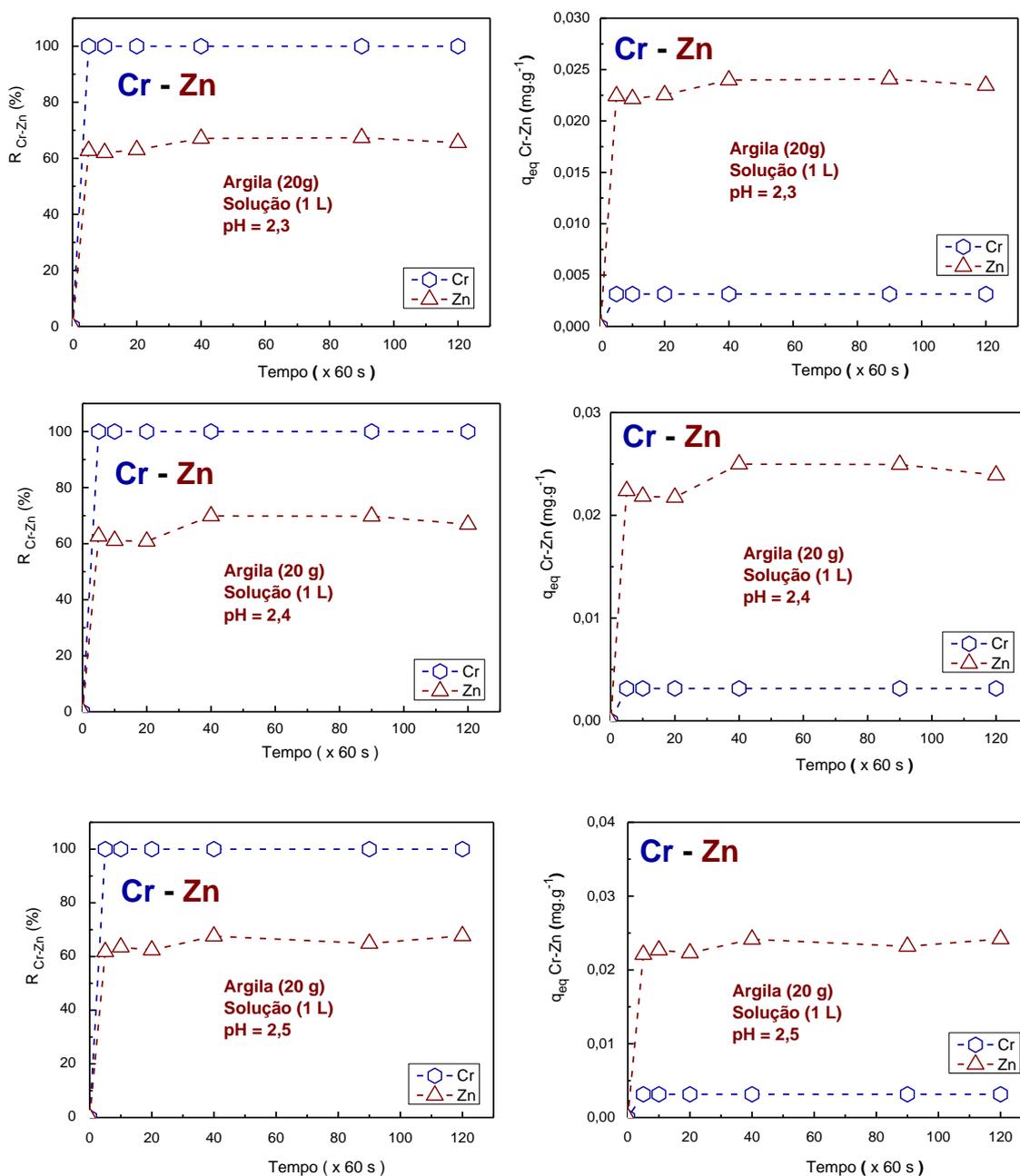
As isotermas da cinética de adsorção da argila *funcionalizada* com duplo-metal (zinco (Zn) - níquel (Ni)) em solução, para os pH's 2,3; 2,4 e 2,5, encontram-se na Figura 27.

Figura 27 – Remoção e quantidade adsorvida do Zn-Ni adsorvidos pela argila *funcionalizada* ($\Phi < 0,60 \text{ mm} = 30 \text{ mesh}$) em função do tempo para o pH=2,3; pH=2,4 e pH=2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os dois metais.



As isotermas da cinética de adsorção da argila *funcionalizada* com duplo-metal (cromo (Cr) - zinco (Zn)) em solução, para os pH's 2,3; 2,4 e 2,5, encontram-se na Figura 28.

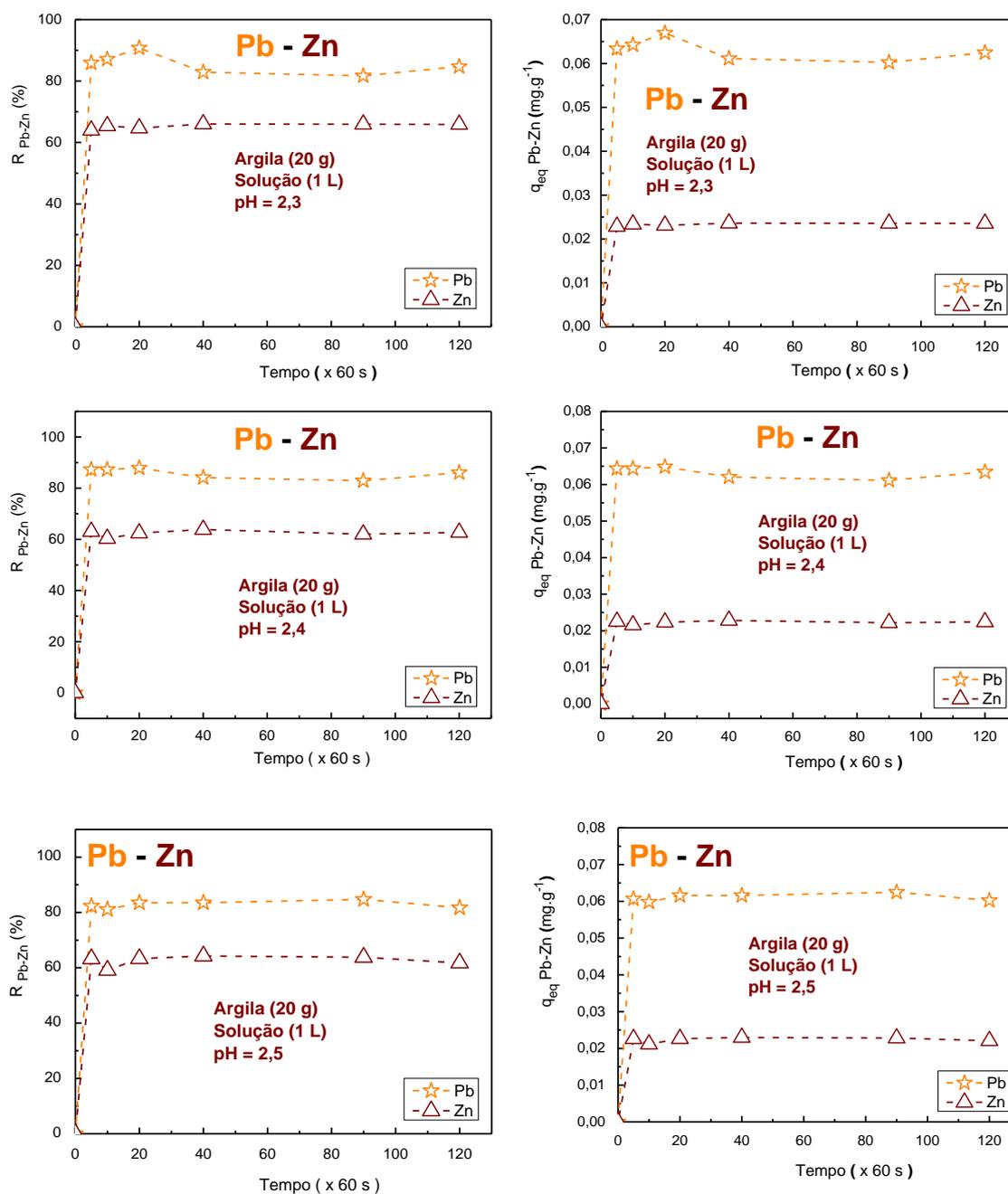
Figura 28 – Remoção e quantidade adsorvida do Cr-Zn adsorvidos pela argila *funcionalizada* ($\Phi < 0,60$ mm = 30 mesh) em função do tempo para o pH=2,3; pH=2,4 e pH=2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os dois metais.



Fonte: A autora, 2016.

As isotermas da cinética de adsorção da argila *funcionalizada* com duplo-metal (chumbo (Pb) - zinco (Zn)) em solução, para os pH's 2,3; 2,4 e 2,5, encontram-se na Figura 29.

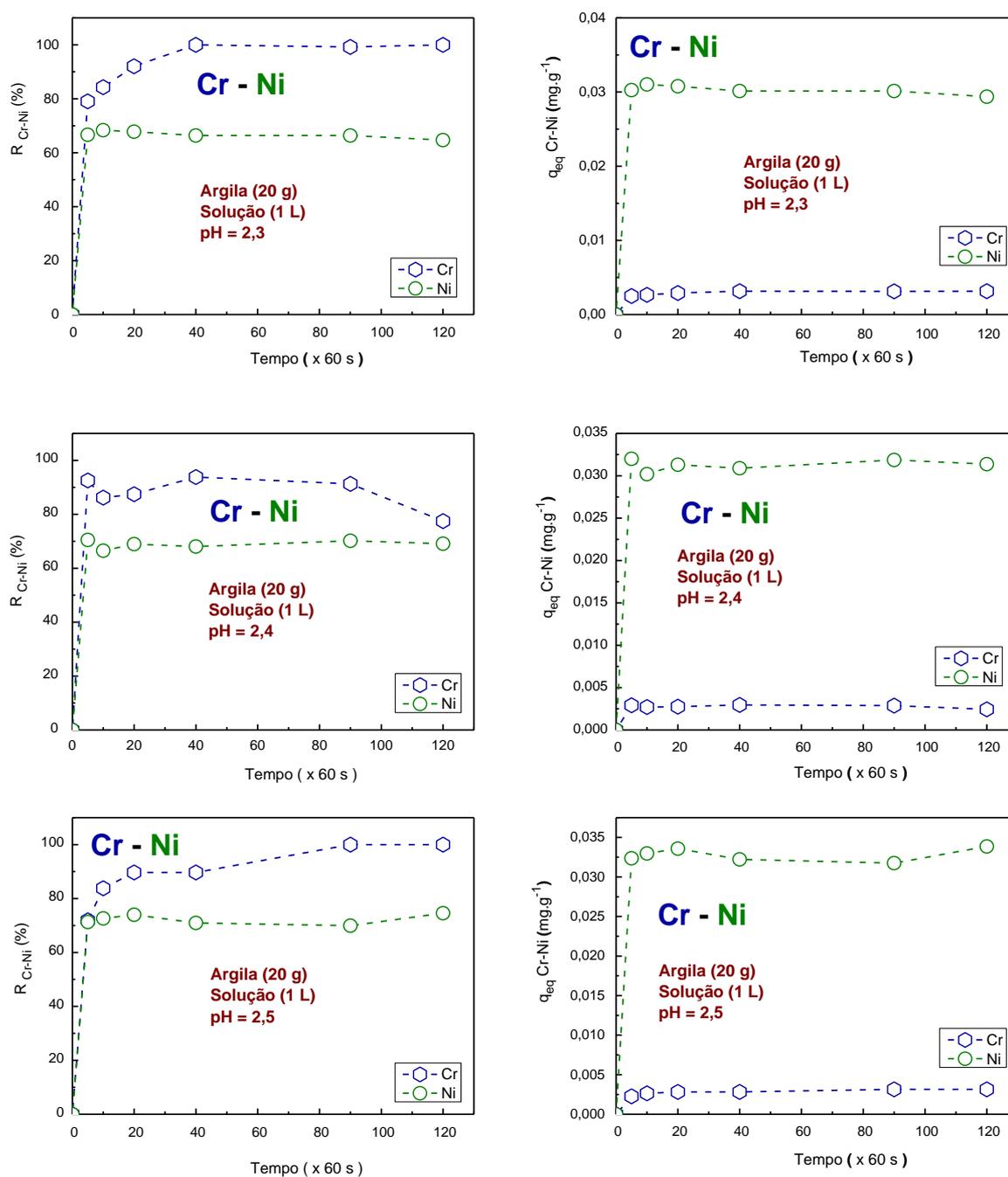
Figura 29 - Remoção e quantidade adsorvida do Pb-Zn adsorvidos pela argila *funcionalizada* ($\Phi < 0,60$ mm = 30 mesh) em função do tempo para o pH=2,3; pH=2,4 e pH=2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os dois metais.



Fonte: A autora, 2016.

As isotermas da cinética de adsorção da argila *funcionalizada* com duplo-metal (cromo (Cr) - níquel (Ni)) em solução, para os pH's 2,3; 2,4 e 2,5, encontram-se na Figura 30.

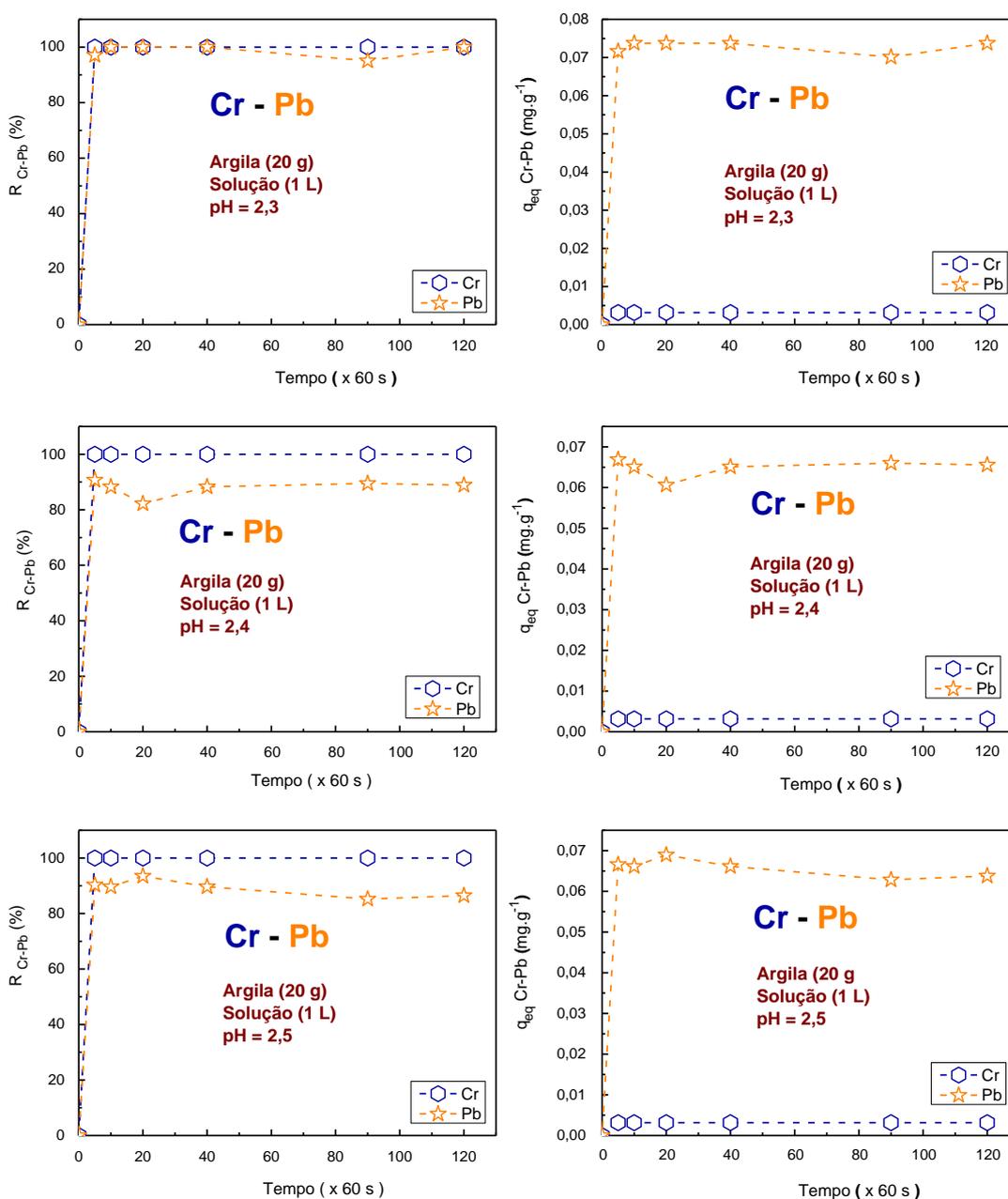
Figura 30 – Remoção e quantidade adsorvida do Cr-Ni adsorvidos pela argila *funcionalizada* ($\Phi < 0,60$ mm = 30 mesh) em função do tempo para o pH=2,3; pH=2,4 e pH=2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os dois metais.



Fonte: A autora, 2016.

As isotermas da cinética de adsorção da argila *funcionalizada* com duplo-metal (cromo (Cr) - chumbo (Pb)) em solução, para os pH's 2,3; 2,4 e 2,5, encontram-se na Figura 31.

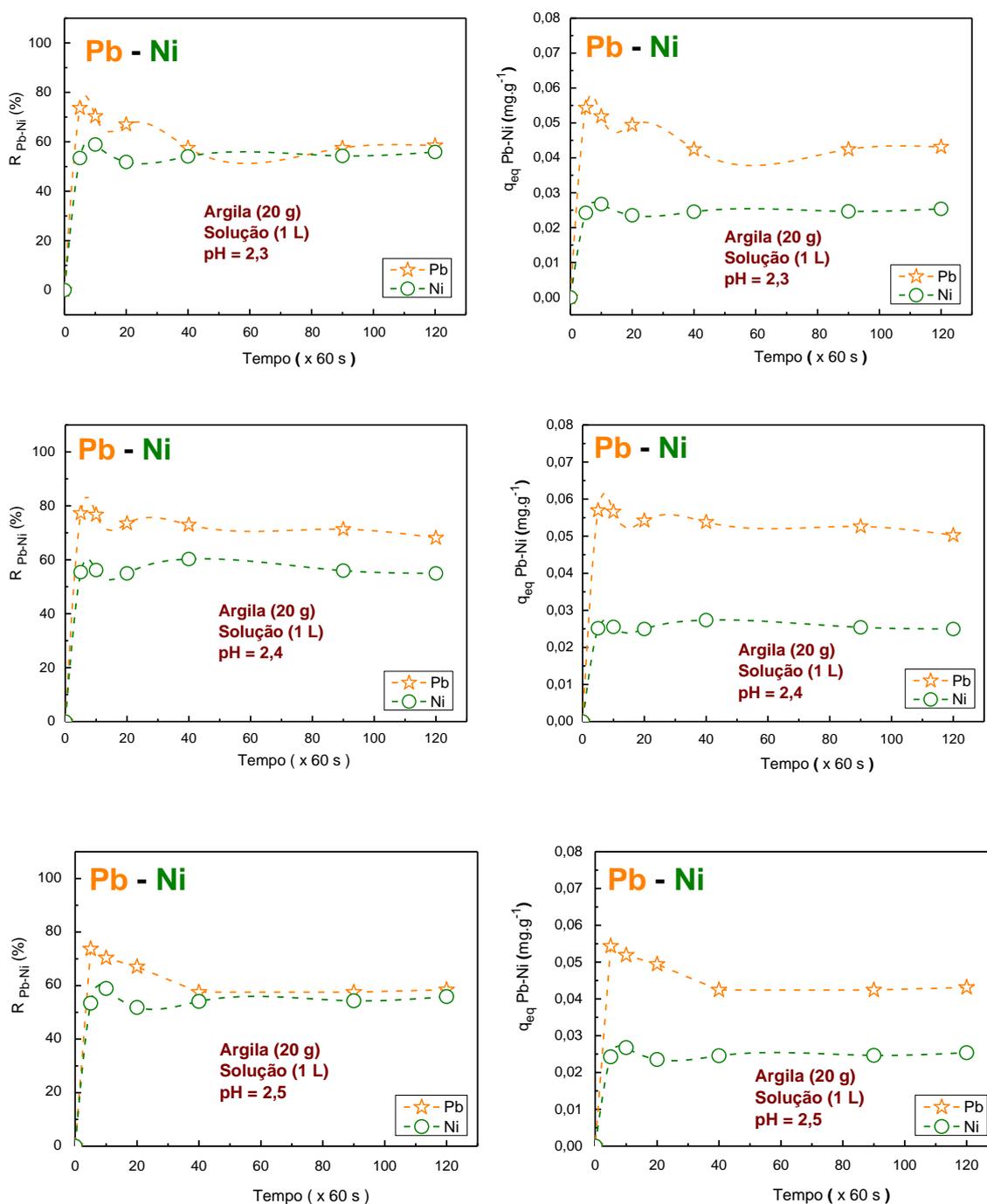
Figura 31 – Remoção e quantidade adsorvida do Cr-Pb adsorvidos pela argila *funcionalizada* ($\Phi < 0,60$ mm = 30 mesh) em função do tempo para o pH=2,3; pH=2,4 e pH=2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os dois metais.



Fonte: A autora, 2016.

As isotermas da cinética de adsorção da argila *funcionalizada* com duplo-metal (chumbo (Pb) – níquel (Ni)) em solução, para os pH's 2,3; 2,4 e 2,5, encontram-se na Figura 32.

Figura 32 – Remoção e quantidade adsorvida do Pb-Ni adsorvidos pela argila *funcionalizada* ($\Phi < 0,60$ mm = 30 mesh) em função do tempo para o pH=2,3; pH=2,4 e pH=2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os dois metais.

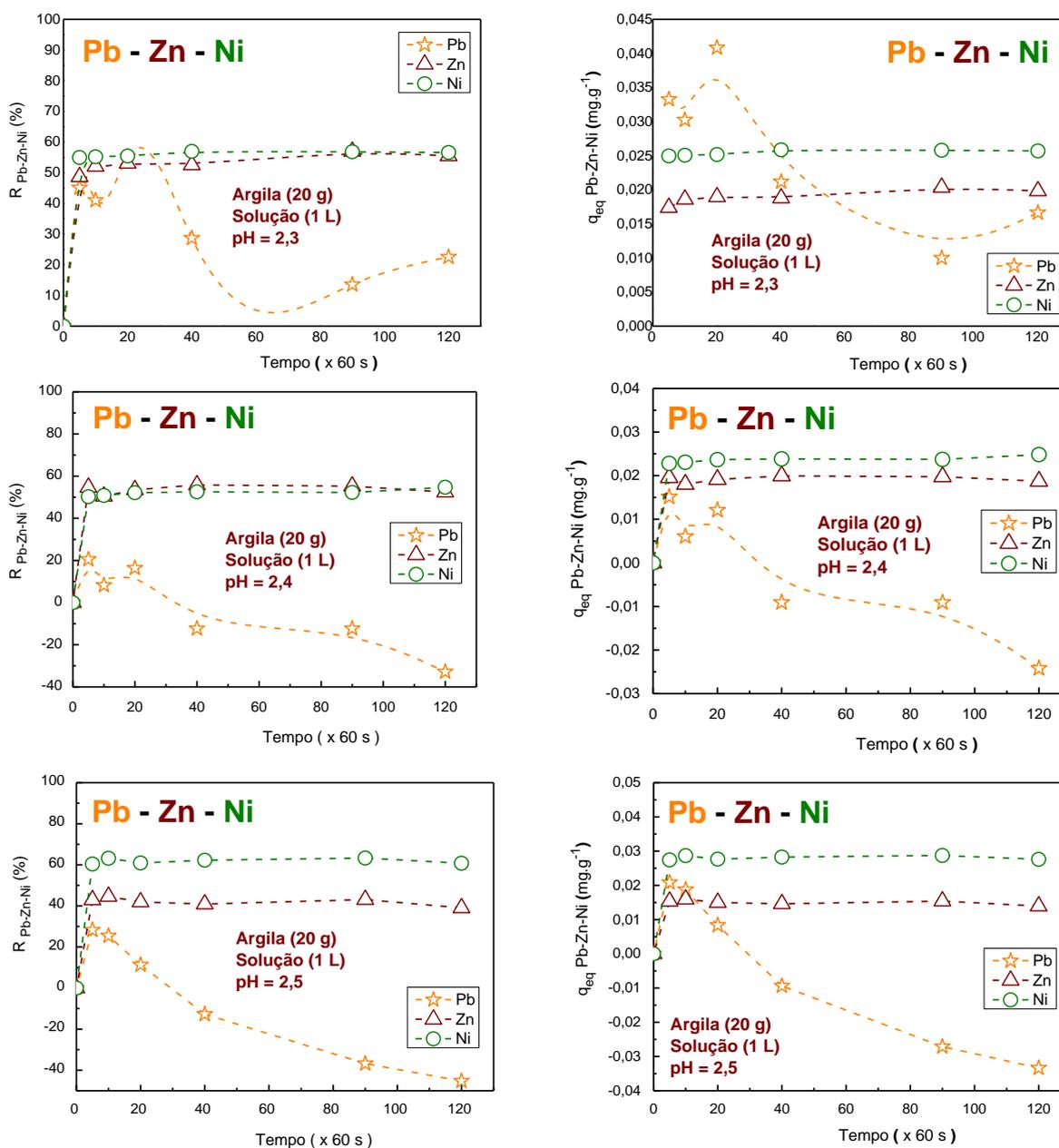


Fonte: A autora, 2016.

d) PROCESSO ADSORTIVO TRIPLO-METAL

As isotermas da cinética de adsorção da argila *funcionalizada* com triplo-metal (chumbo (Pb) – zinco (Zn) – níquel (Ni)) em solução, para os pH's 2,3; 2,4 e 2,5, encontram-se na Figura 33.

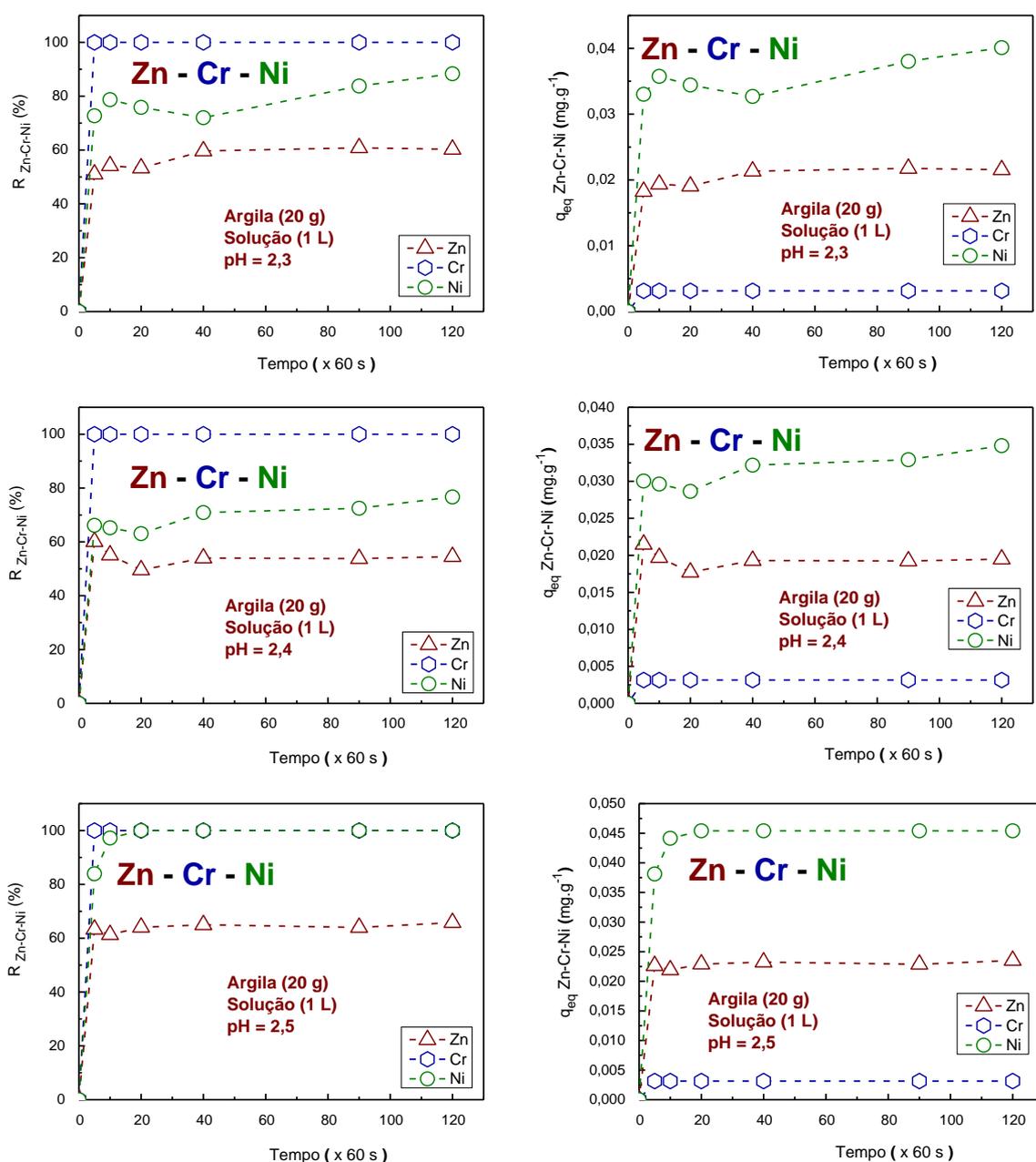
Figura 33 – Remoção e quantidade adsorvida do Pb-Zn-Ni adsorvidos pela argila *funcionalizada* ($\Phi < 0,60$ mm = 30 mesh) em função do tempo para o pH=2,3; pH=2,4 e pH=2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os três metais.



Fonte: A autora, 2016.

As isotermas da cinética de adsorção da argila *funcionalizada* com triplo-metal (zinco (Zn) – cromo (Cr) – níquel (Ni)) em solução, para os pH's 2,3; 2,4 e 2,5, encontram-se na Figura 34.

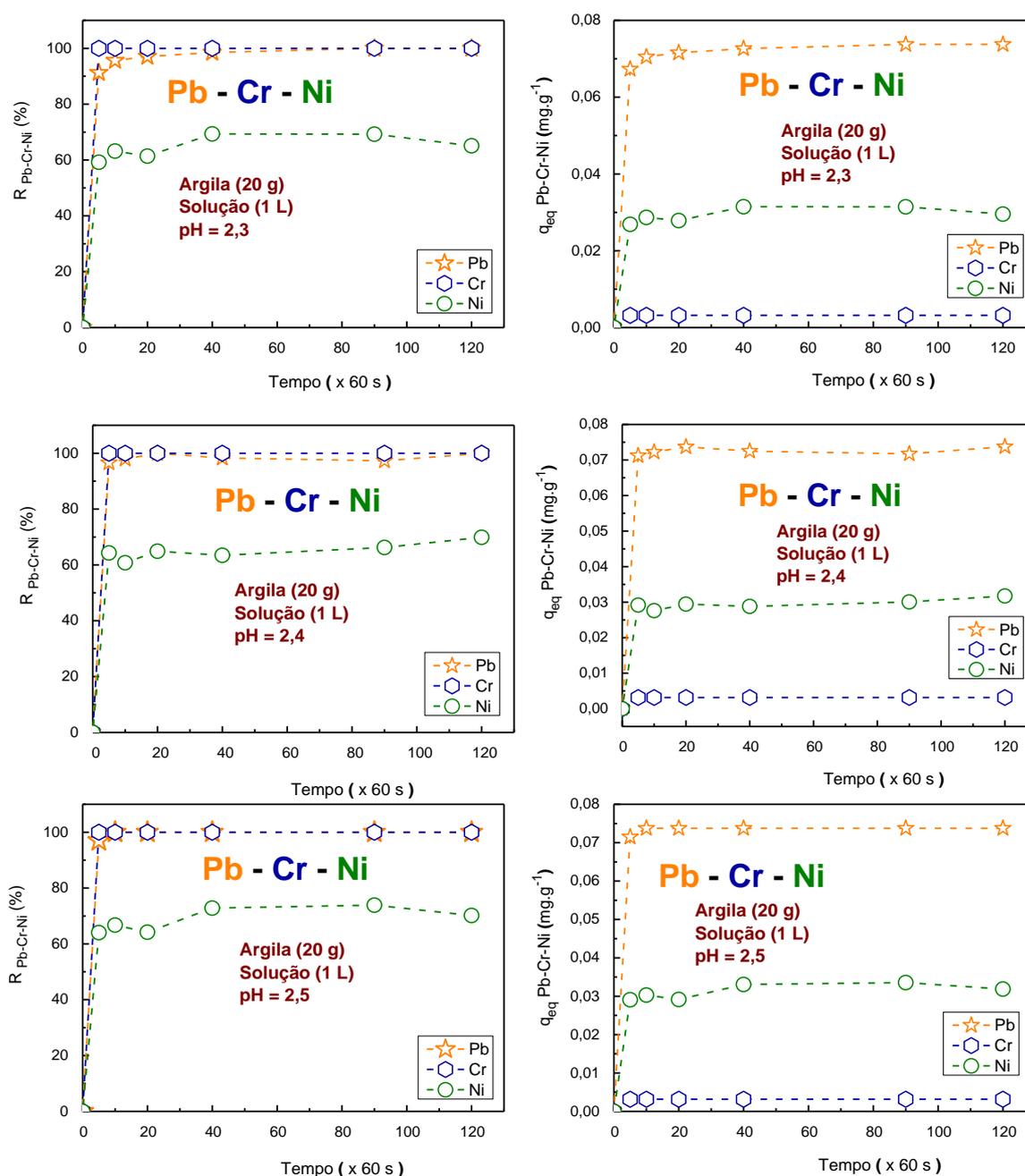
Figura 34 – Remoção e quantidade adsorvida do Zn-Cr-Ni adsorvidos pela argila *funcionalizada* ($\Phi < 0,60$ mm = 30 mesh) em função do tempo para o pH=2,3; pH=2,4 e pH=2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os três metais.



Fonte: A autora, 2016.

As isotermas da cinética de adsorção da argila *funcionalizada* com triplo-metal (chumbo (Pb) – cromo (Cr) – níquel (Ni)) em solução, para os pH's 2,3; 2,4 e 2,5, encontram-se na Figura 35.

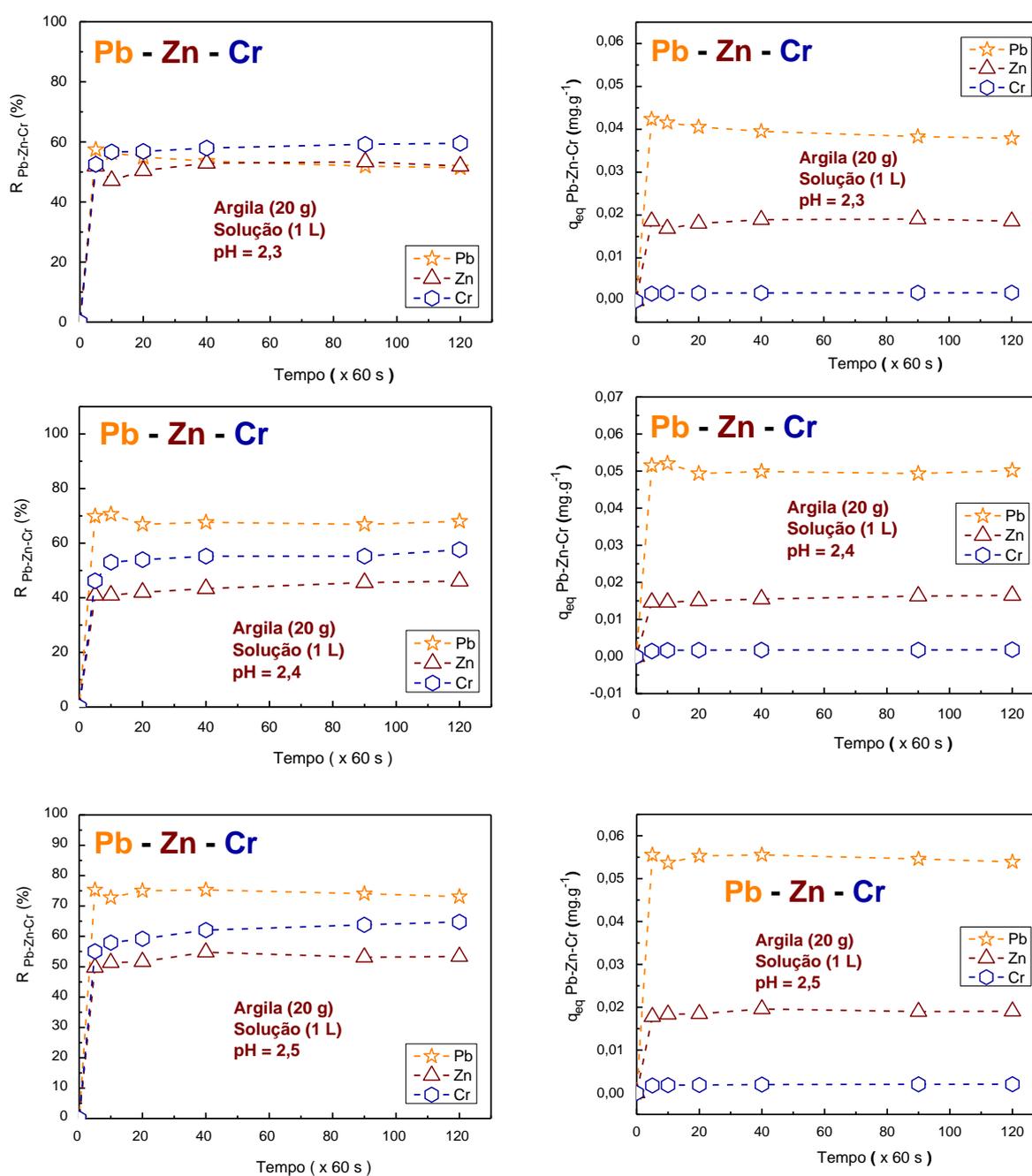
Figura 35 - Remoção e quantidade adsorvida do Pb-Cr-Ni adsorvidos pela argila *funcionalizada* ($\Phi < 0,60$ mm = 30 mesh) em função do tempo para o pH=2,3; pH=2,4 e pH=2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os três metais.



Fonte: A autora, 2016.

As isotermas da cinética de adsorção da argila *funcionalizada* com triplo-metal (chumbo (Pb) – zinco (Zn) – cromo (Cr)) em solução, para os pH's 2,3; 2,4 e 2,5, encontram-se na Figura 36.

Figura 36 – Remoção e quantidade adsorvida do Pb-Zn-Cr adsorvidos pela argila *funcionalizada* ($\Phi < 0,60$ mm = 30 mesh) em função do tempo para o pH=2,3; pH=2,4 e pH=2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os três metais.

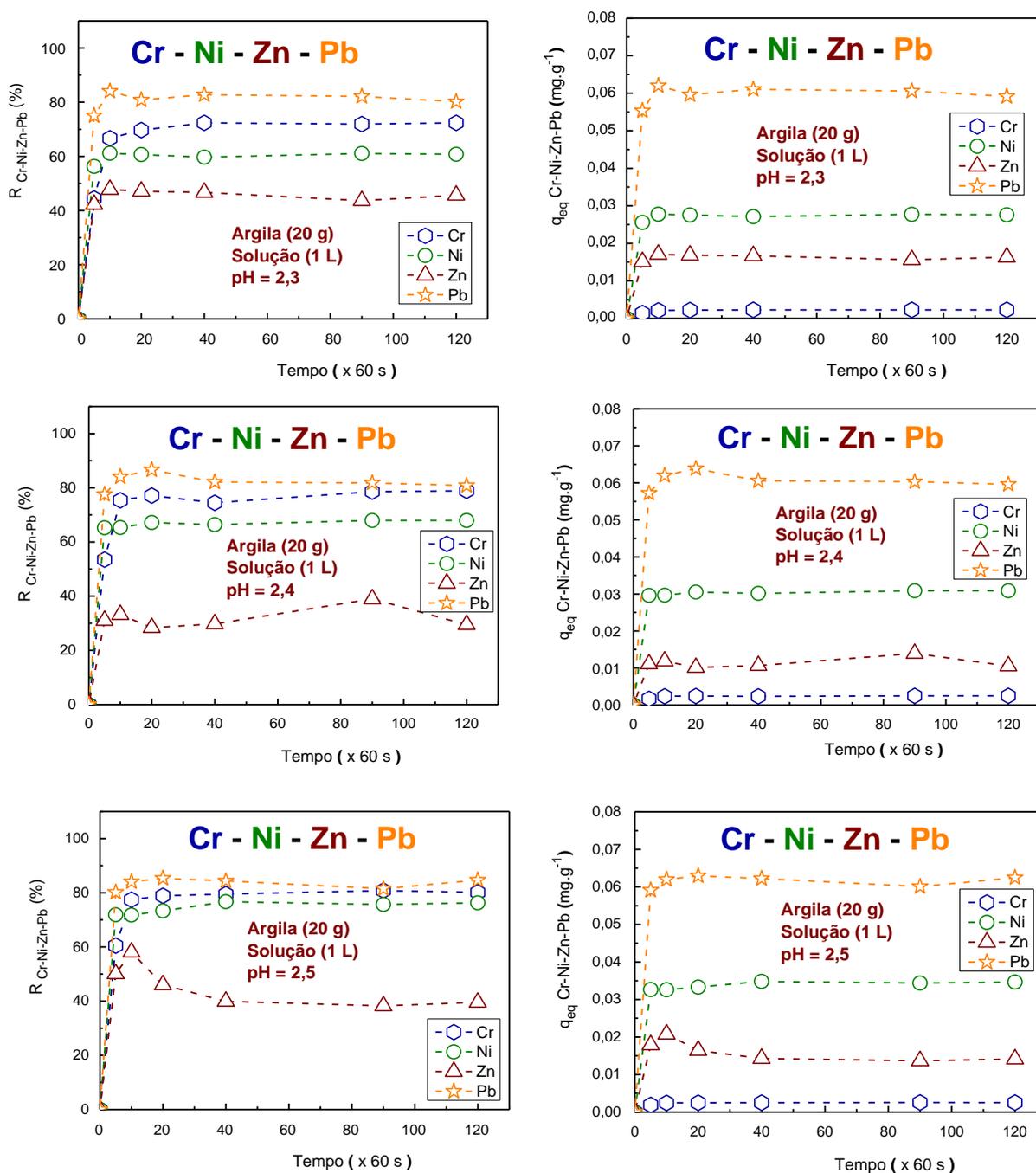


Fonte: A autora, 2017.

e) PROCESSO ADSORTIVO QUADRUPLO-METAL

As isotermas da cinética de adsorção da argila *funcionalizada* com quadruplo-metal (cromo (Cr) – níquel (Ni) – zinco (Zn) – chumbo (Pb)) em solução, para os pH's 2,3; 2,4 e 2,5, encontram-se na Figura 37.

Figura 37 – Remoção e quantidade adsorvida do Cr-Ni-Zn-Pb adsorvidos pela argila *funcionalizada* ($\Phi < 0,60$ mm = 30 mesh) em função do tempo para o pH=2,3; pH=2,4 e pH=2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os quatro metais.



Fonte: A autora, 2017.

4.3.2 Carvão Ativado

As melhores condições do C.A. atuar no processo adsorptivo dos metais a baixas concentrações em meio aquoso, foram obtidas a seguir:

4.3.2.1 Granulometria do Carvão Ativado *versus* pH da Solução

O carvão ativado foi separado por granulometria e uma solução “sintética” de bateria foi preparada contendo, apenas, o metal pesado zinco (Zn) na concentração $0,715 \text{ mg.L}^{-1}$ e no $\text{pH} \leq 1$, para início do estudo. Em erlenmeyer de 250 mL, foi colocado 50 ml da solução sintética para agitar com 1,0 grama de cada granulometria do carvão ativado ($\Phi > 2,38 \text{ mm}$; $(1,19 < \Phi < 1,68) \text{ mm}$; $(0,84 < \Phi < 1,19)$ ou $\Phi < 0,84 \text{ mm}$), durante 0, 5, 10, 20, 40, 90 e 120 minutos. Os resultados das adsorções, encontra-se na Tabela 17.

Tabela 17 – Efeito do tamanho dos grãos de carvão sobre a adsorção do Zn (%) em $\text{pH} \leq 1$ (Concentração inicial de Zn: $0,715 \text{ mg.L}^{-1}$; Temperatura: 25° C)

Tempo de contato (x 60 seg.)	Concentração do Zn (%) – Fase sólida			
	CARVÃO $\Phi > 2,38 \text{ mm}$	CARVÃO $(1,19 < \Phi < 1,68) \text{ mm}$	CARVÃO $(0,84 < \Phi < 1,19) \text{ mm}$	CARVÃO $\Phi < 0,84 \text{ mm}$
0	0,00	0,00	0,00	0,00
5	11,42	-0,63	-4,68	-20,41
10	14,94	-0,11	-3,75	-18,95
20	14,87	-1,89	-4,56	-20,67
40	-5,16	-1,33	-7,12	-18,11
90	-10,42	-3,86	-4,11	-19,08
120	-15,68	-3,58	-4,88	-19,86

Fonte: A autora, 2017.

A adsorção do zinco (Zn) foi analisado cineticamente nos tempos: 5 min.; 10 min.; 20 min.; 40 min.; 90 min. e 120 min.. Neste estudo, a adsorção foi estimulada por agitação e os resultados mostraram que, para qualquer granulometria que o carvão se apresente, não ocorre a adsorção do metal Zn em $\text{pH} \leq 1$ da solução. Também foi observado na Tabela 17 que, ocorreu dessorção do Zn para as diferentes granulometrias do carvão nos tempos de agitação marcados em azul.

O experimento foi repetido usando o carvão ativado com granulometria $\Phi > 2,38 \text{ mm}$ em diferentes pH's: < 1 ; 1,59; 2,22; 2,85 e 3,50 (Tabela 17)

Tabela 18 – Efeito do pH sobre a adsorção do Zn (%) em carvão ativado com $\Phi > 2,38$ mm (Concentração inicial de Zn: $0,715 \text{ mg.L}^{-1}$; Temperatura: 25°C).

Tempo de Contato (x 60 seg.)	Concentração do Zn (%) – Fase sólida				
	pH ≤ 1	pH = 1,59	pH = 2,22	pH = 2,85	pH = 3,50
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	11,43	-3,43	0,89	89,43	96,42
10	14,94	-4,10	0,78	98,24	99,37
20	14,87	-6,19	0,24	100,00	100,00
40	-5,17	-9,85	-5,37	100,00	100,00
90	-10,42	-6,29	3,83	100,00	100,00
120	-15,68	-7,50	5,77	100,00	100,00

Fonte: A autora, 2017.

Os valores da Tabela 18 mostraram que, ocorreu uma leve adsorção do Zn pelo carvão ativado de granulometria $\Phi > 2,38$ mm no pH=2,22 da solução “sintética” de bateria nos tempos de agitação mais elevados. E que, para o pH = 1,59 da solução, o Zn sofreu dessorção do carvão, sugerindo que o carvão ativado possui Zn na sua composição. No entanto, para um pH = 2,85 com 5 min. de agitação, 90 % do zinco em solução foi adsorvido pelo carvão (marcado em rosa na tabela) e após 20 minutos de agitação, todo o Zn (100 %) em solução foi adsorvido. Portanto, todo o processo é claramente dependente do tempo de contato, do pH da solução e da granulometria do carvão ativado.

No próximo experimento, foi escolhido uma granulometria menor do carvão ativado ($\Phi < 1,68$), para ser estudado nos mesmos valores de pH's anteriores. Os resultados obtidos estão na Tabela 19.

Tabela 19 – Efeito do pH sobre a adsorção do Zn (%) em carvão ativado com $\Phi < 1,68$ mm (Concentração inicial de Zn: $0,715 \text{ mg.L}^{-1}$; Temperatura: 25°C).

Tempo de Contato (x 60 seg.)	Concentração do Zn (%) – Fase sólida				
	pH ≤ 1	pH= 1,59	pH= 2,22	pH= 2,85	pH= 3,50
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	-14,45	-6,25	95,52	100,00	100,00
10	-10,67	-6,70	100,00	100,00	100,00
20	-9,75	-4,71	100,00	100,00	100,00
40	-13,47	-6,78	100,00	100,00	100,00
90	-12,12	-5,12	100,00	100,00	100,00
120	-13,65	-22,18	100,00	100,00	100,00

Fonte: A autora, 2017.

Ao reduzirmos a granulometria do carvão ativado, ou seja, aumentando a área superficial do carvão, o tempo necessário para adsorver a quantidade de Zn ($0,715 \text{ mg.L}^{-1}$) na solução é menor, assim como o seu pH (Tabela 19).

Portanto, foi observado que a faixa de pH que ocorreu 100 % de adsorção do Zn contido na solução foi $1,59 < \text{pH} < 2,22$, a partir de 5 minutos de agitação (marcado em rosa). Não houve adsorção, apenas dessorção para os pH's das soluções $\leq 1,59$ para a granulometria ($\Phi < 1,68$ mm), marcados em azul.

Assim sendo, foi preparado uma solução “sintética” de bateria com um pH intermediário, entre 1,59 e 2,22, ou seja, $\text{pH}=1,80$ e foi realizado o experimento usando as diferentes faixas de granulometrias do carvão ativado, sendo $\emptyset < 1,68$ mm (Tabela 20).

Tabela 20 – Efeito do tamanho do grão do carvão ativado sobre adsorção do Zn em pH=1,80 (Concentração inicial de Zn: 0,715 mg.L⁻¹; Temperatura: 25° C).

Tempo de Contato (x 60 seg.)	Concentração do Zn (%) – Fase sólida		
	CARVÃO $\Phi < 0,84$ mm	CARVÃO (0,84 < $\Phi < 1,19$) mm	CARVÃO (1,19 < $\Phi < 1,68$) mm
0	0,00	0,00	0,00
5	-20,42	-4,67	-4,67
10	-19,01	-3,75	-2,85
20	-20,42	-4,56	-3,87
40	-18,11	-7,12	-2,70
90	-19,01	-4,11	-1,30
120	-19,86	-4,88	1,86

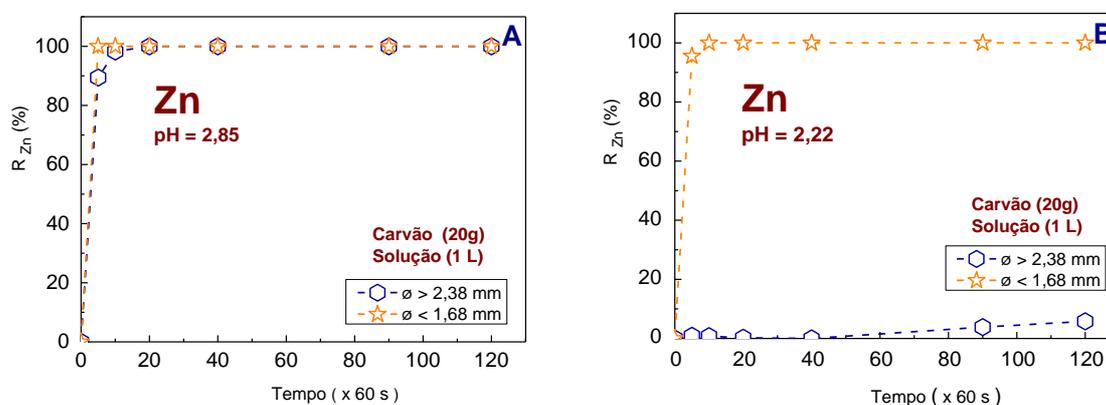
Fonte: A autora, 2017.

Para as três faixas de granulometria do carvão ativado em um pH=1,80 da solução, se constatou que não houve adsorção do Zn nos diversos tempos de agitação, marcados em azul. Apresentou, apenas, uma leve adsorção do zinco (Zn) no intervalo de granulometria do carvão ativado ($1,19 < \Phi < 1,68$) mm para um tempo de 120 minutos de agitação (Tabela 20).

Foi construído dois gráficos relacionando granulometria vs pH da solução (Figura 38), desta forma, foi possível visualizar com mais clareza o efeito da granulometria no processo adsorptivo. As faixas de granulometria do carvão utilizadas, foram: $\phi > 2,38$ mm e $\phi < 1,68$ mm. Enquanto que, os pH's em solução contendo o Zn (0,715 mg.L⁻¹) foram 2,85 (Figura 38.A) e 2,22 (Figura 38.B).

Os resultados obtidos comprovaram que, quanto menor a granulometria do carvão, ou seja, quanto maior área superficial do carvão, maior será a adsorção do zinco. Para o experimento com o pH = 2,85 o Zn (0,715 mg.L⁻¹) presente na solução foi 100% adsorvido pelo carvão em menos de 20 minutos de contato (Figura 38.A). No entanto, quando foi colocado a solução contendo o Zn (0,715 mg.L⁻¹) com pH = 2,22 em contato com o carvão nas duas faixas de granulometria, ($\phi < 1,68$ mm) ou ($\phi > 2,38$ mm), foi observado que o carvão com granulometria menor adsorveu 100% do Zn em menos de 20 minutos. Enquanto que, o carvão com granulometria maior, não conseguiu adsorver nos 120 minutos do experimento (Figura 38.B). Portanto, para a continuação deste trabalho foi decidido utilizar o carvão ativado com granulometria $\Phi < 0,84$ mm.

Figura 38 – (A). Teor de Zn adsorvido pelo carvão ativado no pH = 2,85; e **(B).** Teor de Zn adsorvido pelo carvão ativado no pH = 2,22.



Fonte: A autora, 2017.

Segundo Nascimento *et al.* (2014) a intensidade da adsorção é proporcional à área superficial específica, visto que a adsorção é um fenômeno de superfície. Para partículas maiores, a resistência à difusão é maior e grande parte da superfície interna da partícula não é disponibilizada para adsorção. Portanto, a natureza físico-química do adsorvente é fator determinante, além da área superficial específica é importante também, a porosidade, volume específico dos poros, distribuição do tamanho dos poros e dos grupos funcionais presentes na superfície.

4.3.2.2 Massa do Carvão Ativado *versus* pH da Solução

As Figuras 39; 40 e 41 mostraram a relação entre a quantidade de metal adsorvido em função da quantidade de massa do carvão ativado para todos os pH's em solução. Ocorreu uma diminuição na capacidade de adsorção com o aumento da quantidade de adsorvente. Esse fato é atribuído aos sítios de adsorção do carvão ativado permanecer em sua maior parte insaturados (DUARTE-NETO *et al.*, 2014).

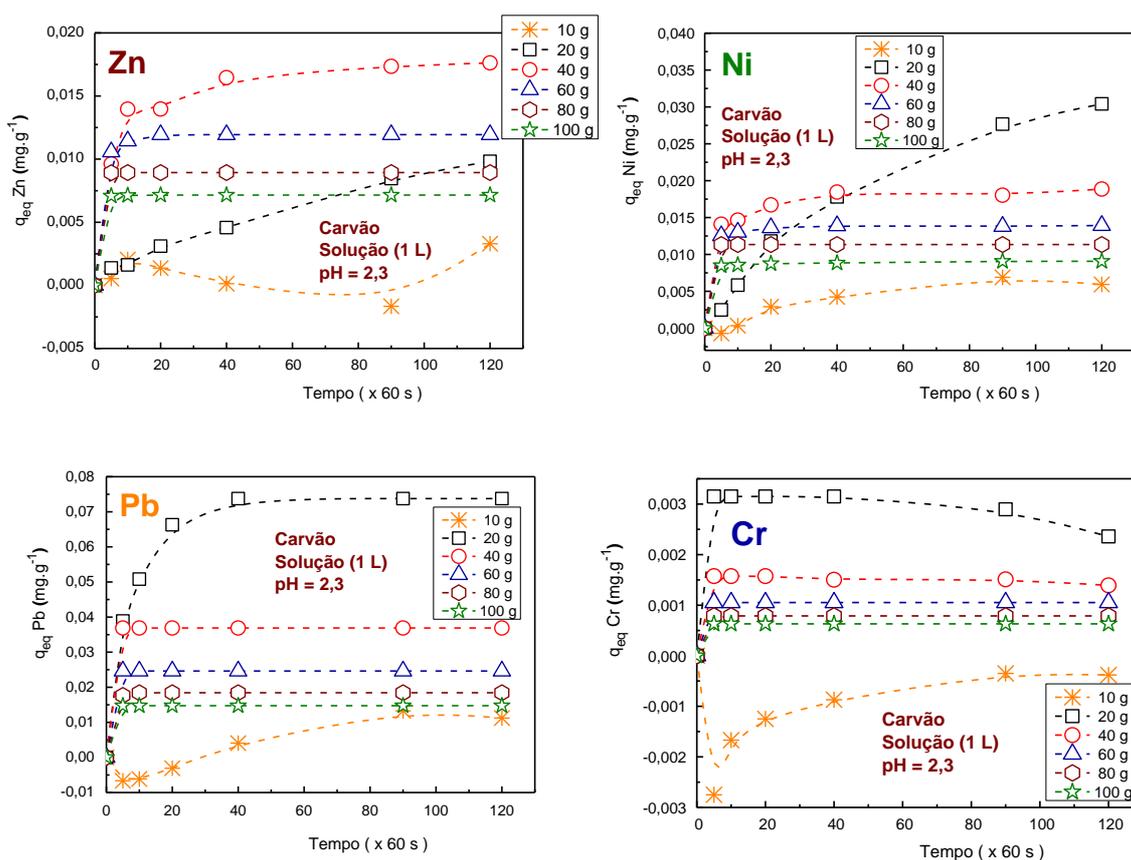
Foi observado que, com 10 gramas do carvão ativado em solução, não ocorreu adsorção significativa de nenhum dos quatro metais nos pH's 2,3; 2,4 e 2,5; com exceção do zinco (Zn) e o chumbo (Pb) no pH = 2,5 (Figura 41). E, em alguns casos, para essa

quantidade de adsorvente, ocorreu dessorção do carvão ativado para o zinco (Zn), níquel (Ni), chumbo (Pb) e o cromo (Cr) no pH=2,3 (Figura 38); o zinco (Zn) e o cromo (Cr) no pH=2,4 (Figura 39) e o cromo (Cr) no pH=2,5 (Figura 41).

Foi realizado o experimento com 20 g do carvão ativado, com isso se obteve os melhores resultados do processo adsorptivo nos três pH's da solução "sintética" da bateria (Figuras 39; 40 e 41).

❖ Para pH = 2,3

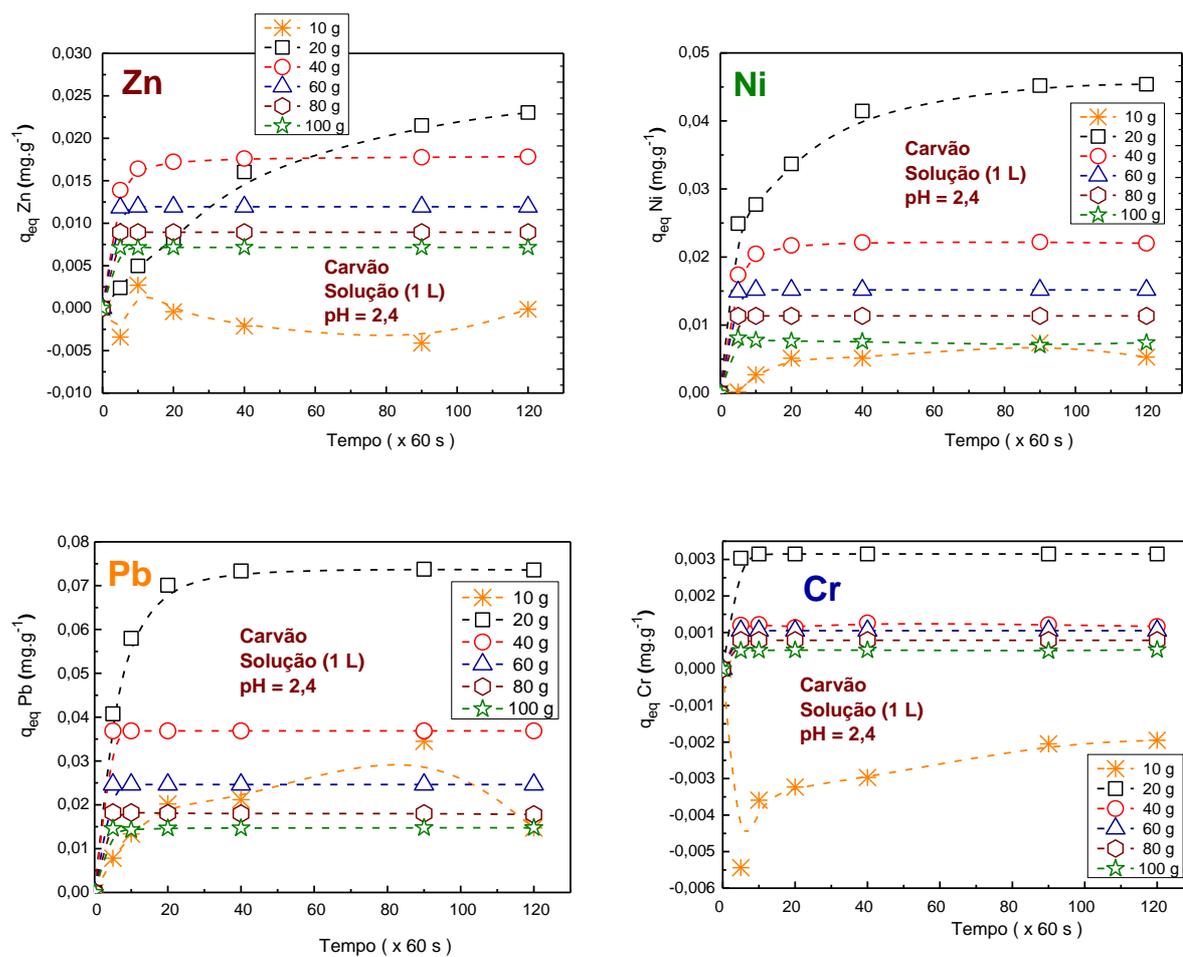
Figura 39 – Concentração de equilíbrio do zinco (Zn), níquel (Ni), chumbo (Pb) e cromo (Cr) adsorvidos por 10 g, 20 g, 40g, 60 g, 80 g e 100 g do carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm) em função do tempo para o pH=2,3 da solução "sintética" de bateria contendo os quatro metais.



Fonte: A autora, 2017.

❖ Para pH = 2,4

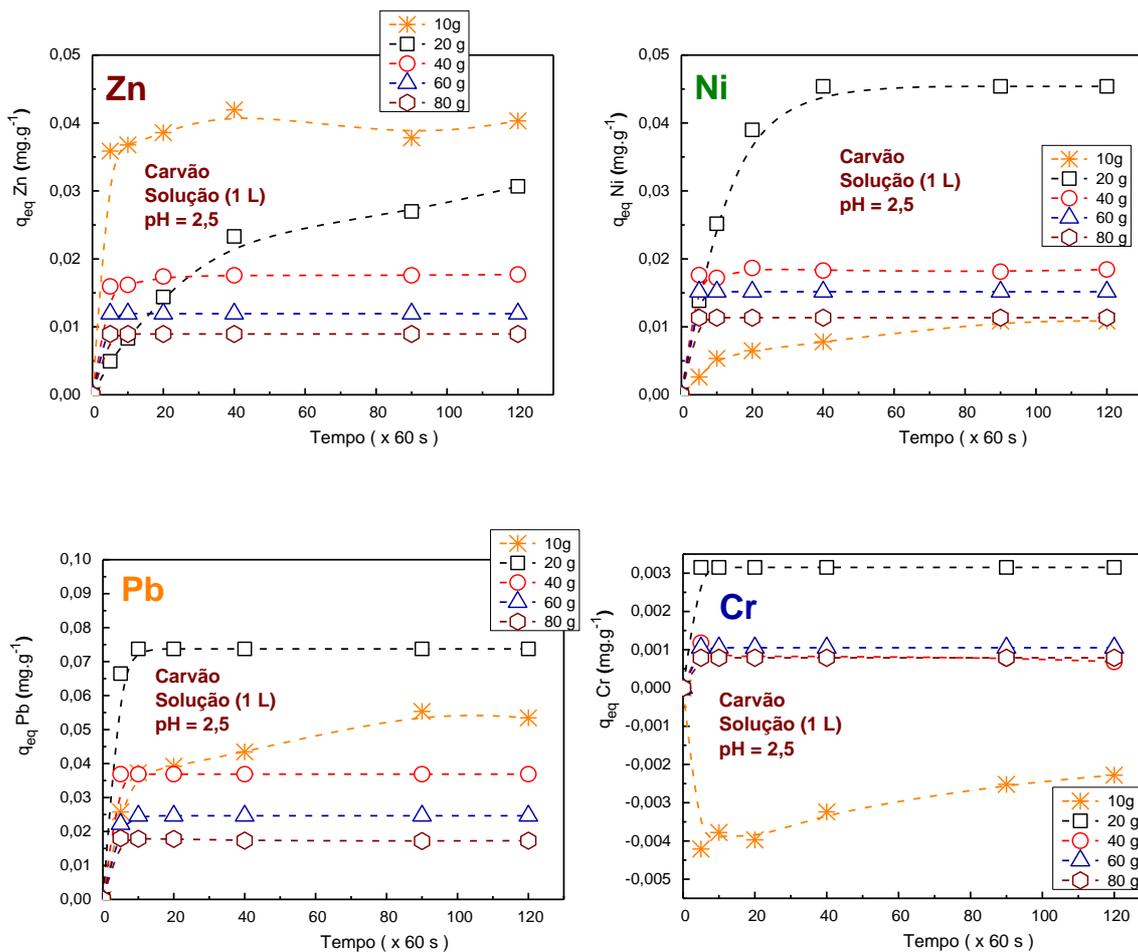
Figura 40 – Concentração de equilíbrio do zinco (Zn), níquel (Ni), chumbo (Pb) e cromo (Cr) adsorvidos por 10 g, 20 g, 40 g, 60 g, 80 g e 100 g do carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm) em função do tempo para o pH=2,4 da solução “sintética” de bateria contendo os quatro metais.



Fonte: A autora, 2017.

❖ Para pH = 2,5

Figura 41 – Concentração de equilíbrio do zinco (Zn), níquel (Ni), chumbo (Pb) e cromo (Cr) adsorvidos por 10 g, 20 g, 40 g, 60 g e 80 g do carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm) em função do tempo para o pH=2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os quatro metais.

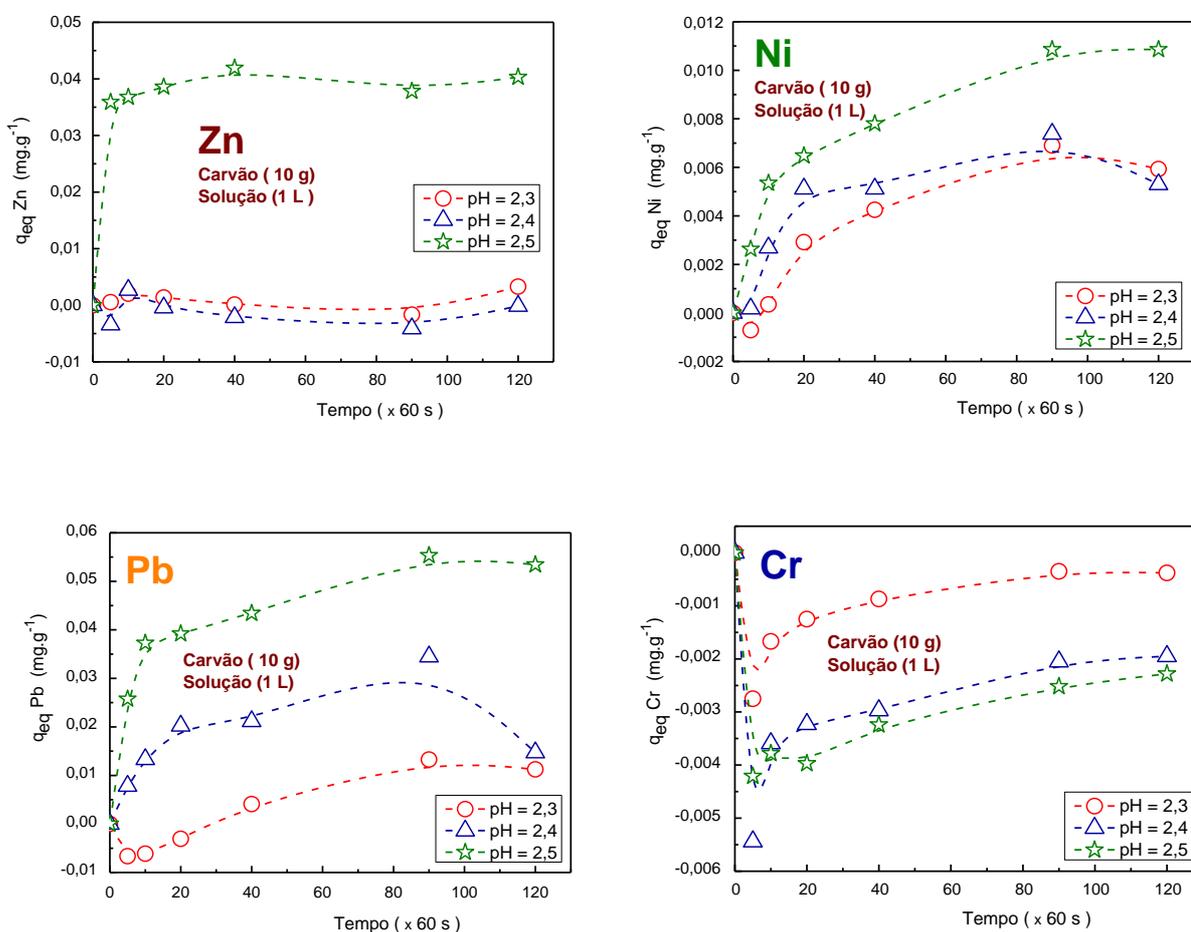


Fonte: A autora, 2017.

Outra forma de apresentar os dados obtidos experimentalmente, através das Figuras 42; 43; 44; 45; 46 e 47, onde está relacionado a massa do carvão ativado (10 g; 20 g; 40 g 60 g; 80 g e 100 g) com os pH's 2,3; 2,4 e 2,5 e cada metal em solução.

❖ Para Carvão Ativado = 10 g

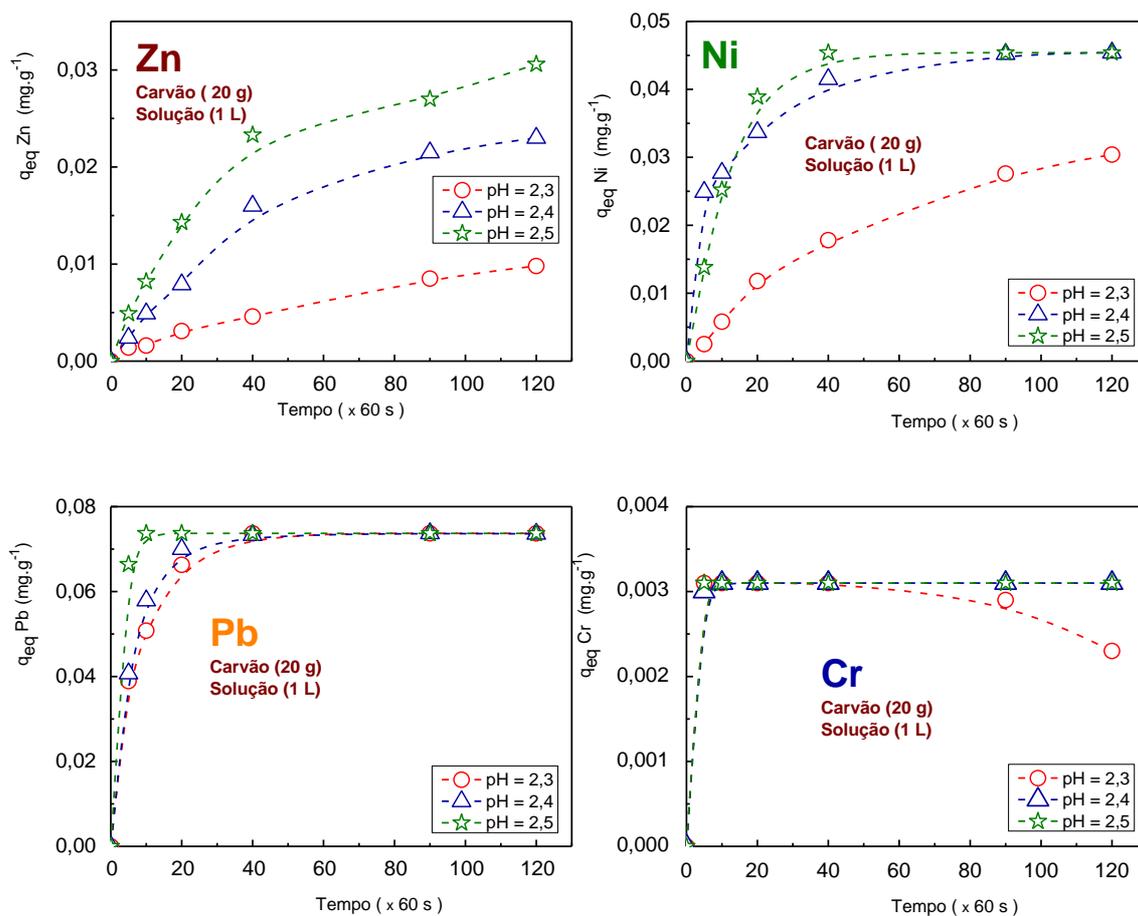
Figura 42 – Concentração de equilíbrio do zinco (Zn), níquel (Ni), chumbo (Pb) e cromo (Cr) adsorvidos por 10 g do carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm) em função do tempo para os pH's 2,3 ; 2,4 e 2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os quatro metais.



Fonte: A autora, 2017.

❖ Para Carvão Ativado = 20 g

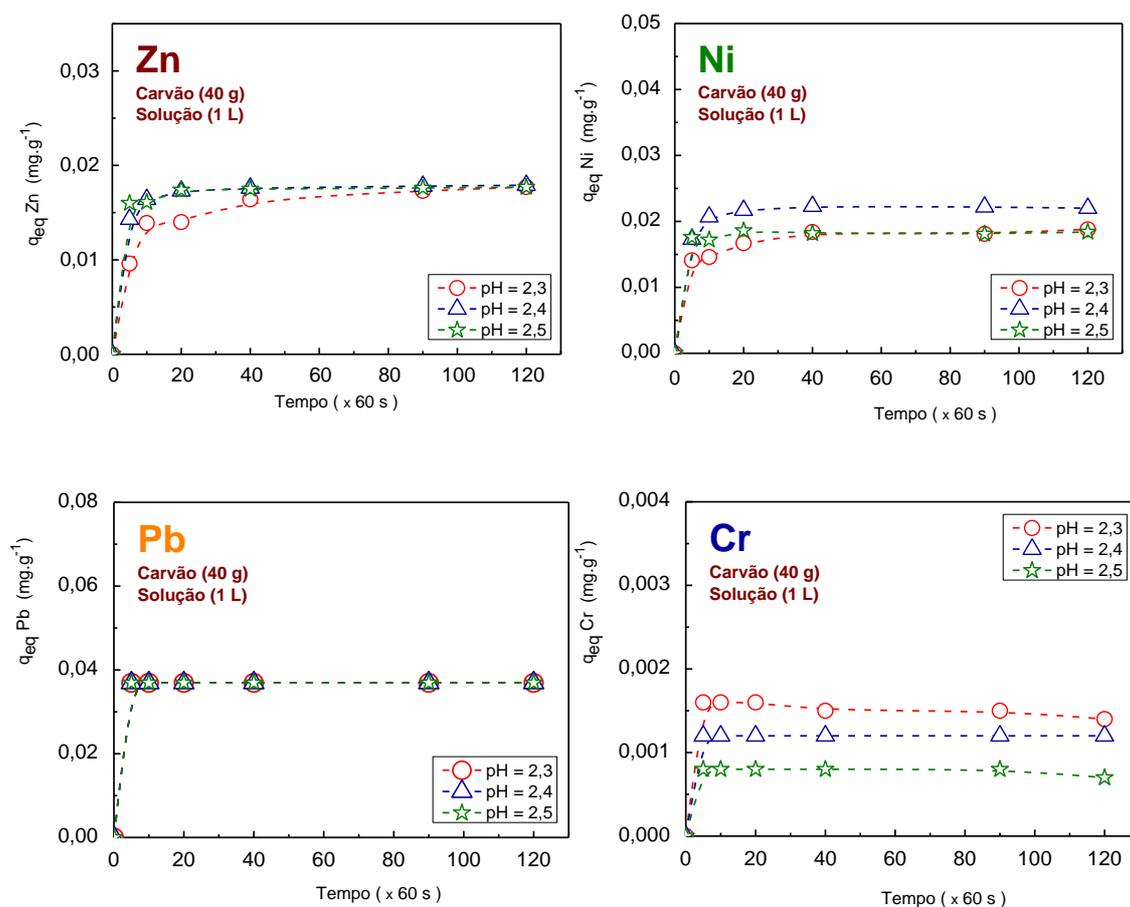
Figura 43 – Concentração de equilíbrio do zinco (Zn), níquel (Ni), chumbo (Pb) e cromo (Cr) adsorvidos por 20 g do carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm) em função do tempo para os pH's 2,3 ; 2,4 e 2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os quatro metais.



Fonte: A autora, 2015.

❖ Para Carvão Ativado = 40 g

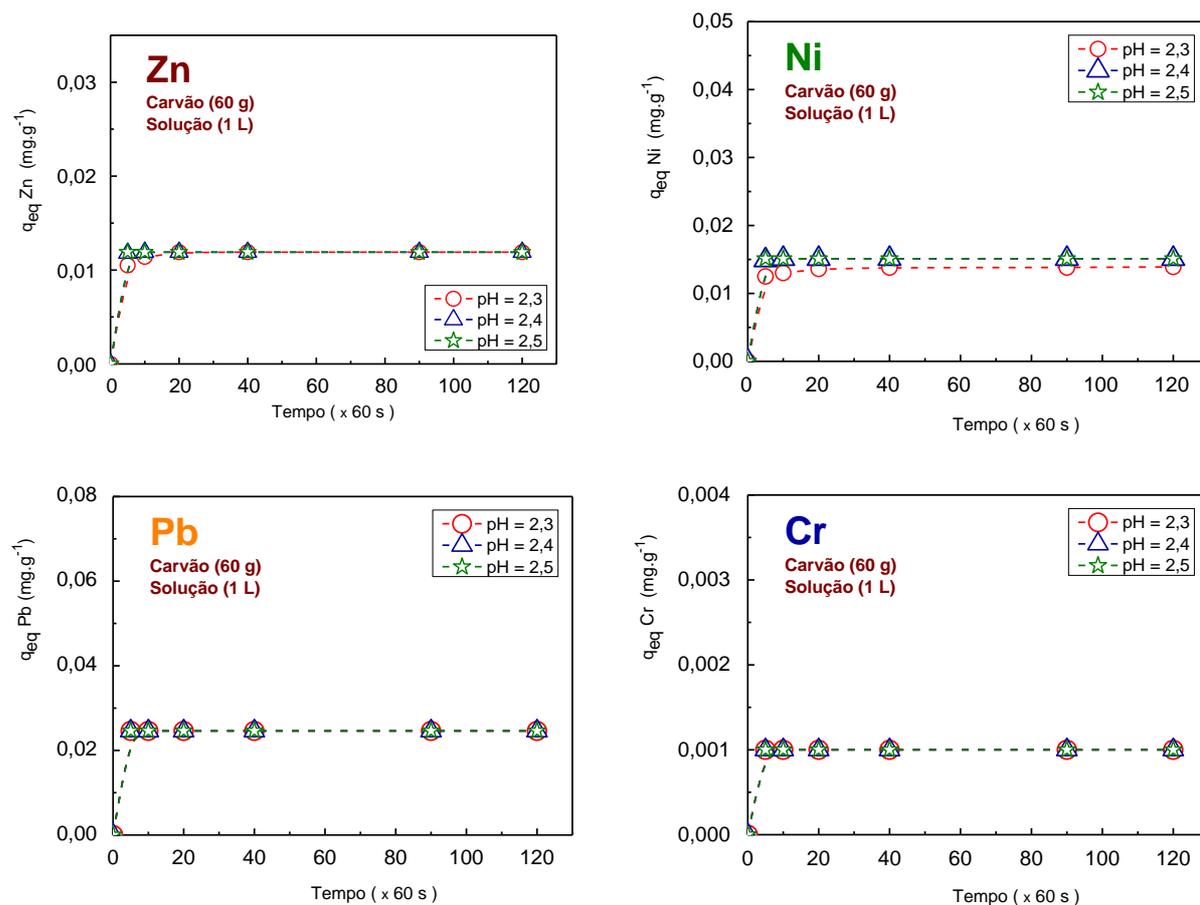
Figura 44 – Concentração de equilíbrio do zinco (Zn), níquel (Ni), chumbo (Pb) e cromo (Cr) adsorvidos por 40 g do carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm) em função do tempo para os pH's 2,3 ; 2,4 e 2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os quatro metais.



Fonte: A autora, 2015.

❖ Para Carvão Ativado = 60 g

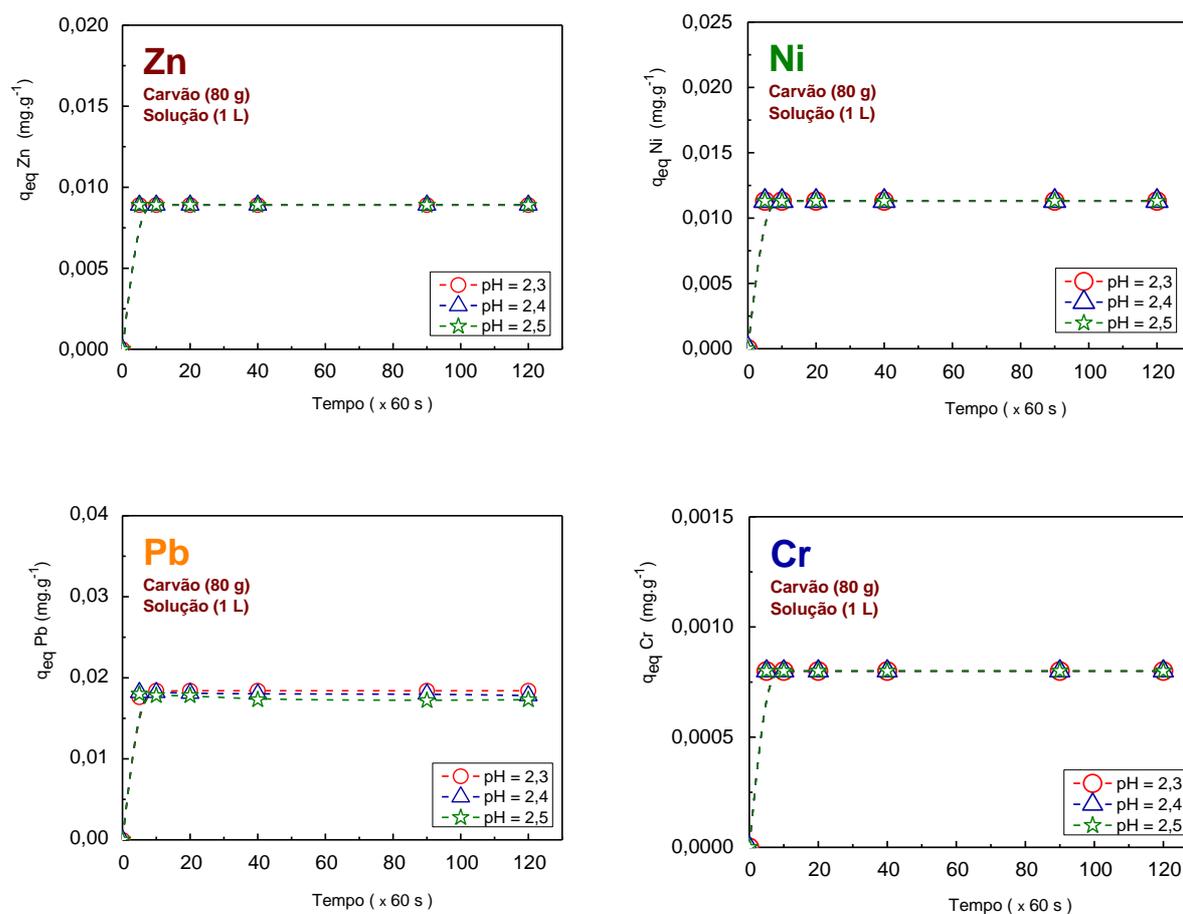
Figura 45 – Concentração de equilíbrio do zinco (Zn), níquel (Ni), chumbo (Pb) e cromo (Cr) adsorvidos por 60 g do carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm) em função do tempo para os pH's 2,3 ; 2,4 e 2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os quatro metais.



Fonte: A autora, 2015.

❖ Para Carvão Ativado = 80 g

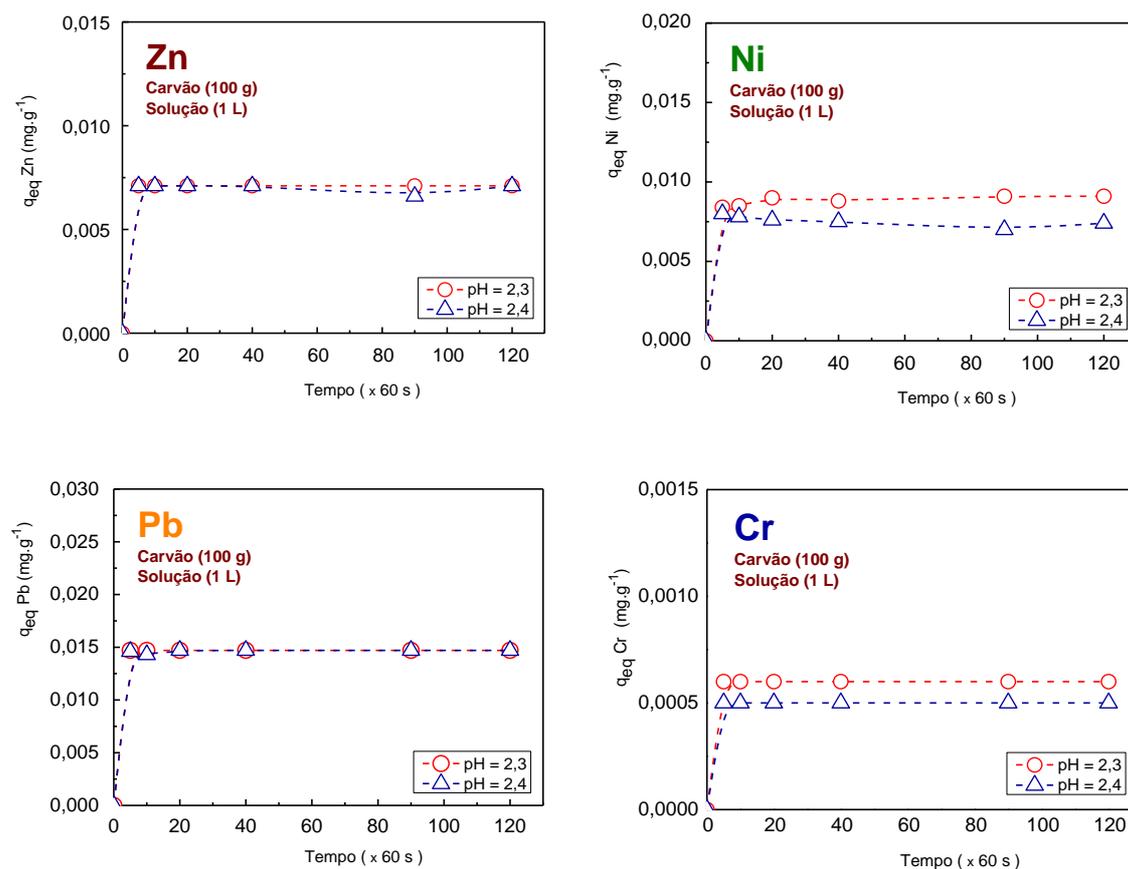
Figura 46 – Concentração de equilíbrio do zinco (Zn), níquel (Ni), chumbo (Pb) e cromo (Cr) adsorvidos por 80 g do carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm) em função do tempo para os pH's 2,3 ; 2,4 e 2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os quatro metais.



Fonte: A autora, 2015.

❖ Para Carvão Ativado = 100 g

Figura 47 – Concentração de equilíbrio do zinco (Zn), níquel (Ni), chumbo (Pb) e cromo (Cr) adsorvidos por 100 g do carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm) em função do tempo para os pH's 2,3 e 2,4 da solução “sintética” de bateria contendo os quatro metais.



Fonte: A autora, 2015.

4.3.2.3 Adsorção (Massa do Carvão Ativado *versus* Metal)

Na intenção de analisar o comportamento competitivo dos metais pelos sítios ativos do carvão, foram construídos as Figuras 48; 49; 50; 51; 52 e 53; onde pode-se observar a influência dos pH's 2,3; 2,4 e 2,5 da solução “sintética” de bateria na competitividade de adsorção dos metais (Cr, Ni, Pb e Zn) em cada quantidade de massa do adsorvente (10 g; 20 g; 40 g 60 g; 80 g e 100 g).

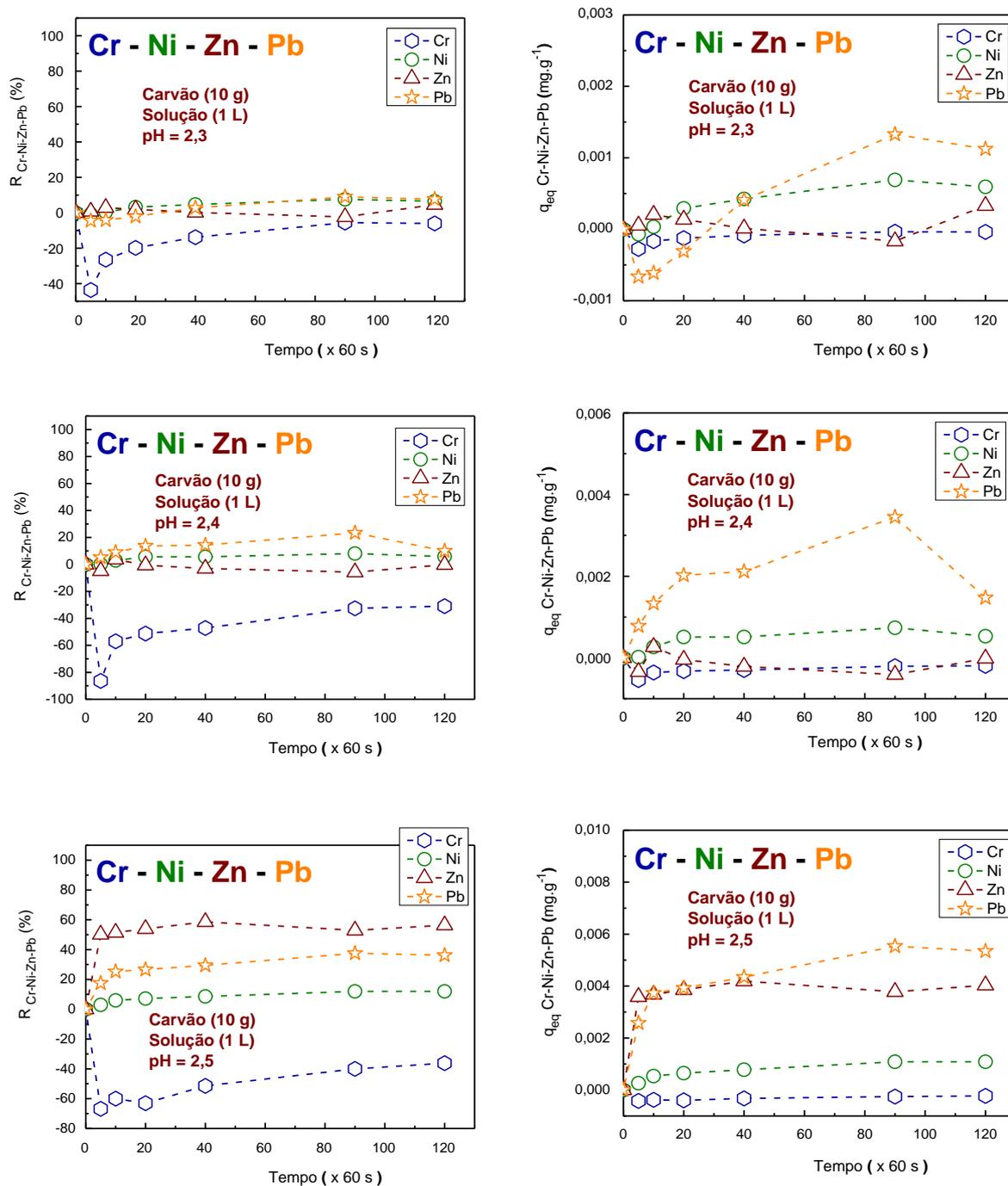
O processo adsortivo está relacionado com a carga e o tamanho dos íons em solução. A força com que um íon é atraído é, proporcional à sua carga iônica e por consequência, íons de maior valência são mais fortemente atraídos pelo material (OLIVEIRA, 2008).

A adsorção é um fenômeno de superfície, portanto, a intensidade está relacionada a área superficial específica. Para partículas maiores, a resistência à difusão é maior e grande parte da superfície interna da partícula não é disponibilizada para adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Segundo Padilla-Ortega *et al.*, (2013), entre cátions de mesma valência, a seletividade aumenta com o raio iônico, em função do decréscimo do grau de hidratação, pois quanto maior for o volume do íon, mais fraco será seu campo elétrico na solução. A seqüência de afinidade do metal com o carvão ativado está normalmente associada às propriedades físico-químicas do metal (Tabela 8).

❖ Carvão Ativado (10 g)

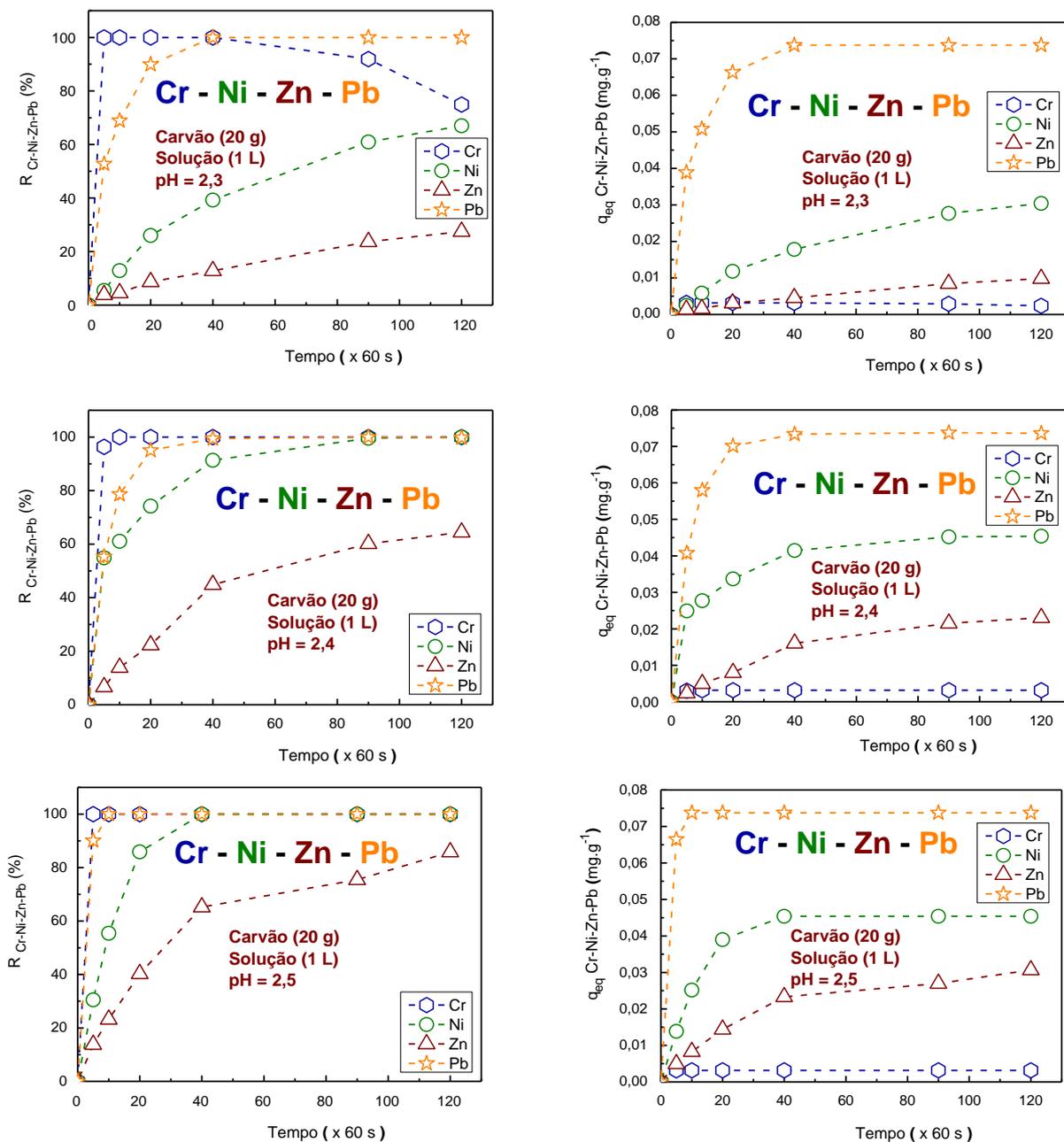
Figura 48 – Teor e Concentração de equilíbrio do cromo (Cr), níquel (Ni), zinco (Zn) e chumbo (Pb) adsorvidos por 10 g do carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm) em função do tempo para o pH=2,3; pH=2,4 e pH=2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os quatro metais.



Fonte: A autora, 2017.

❖ Carvão Ativado (20 g)

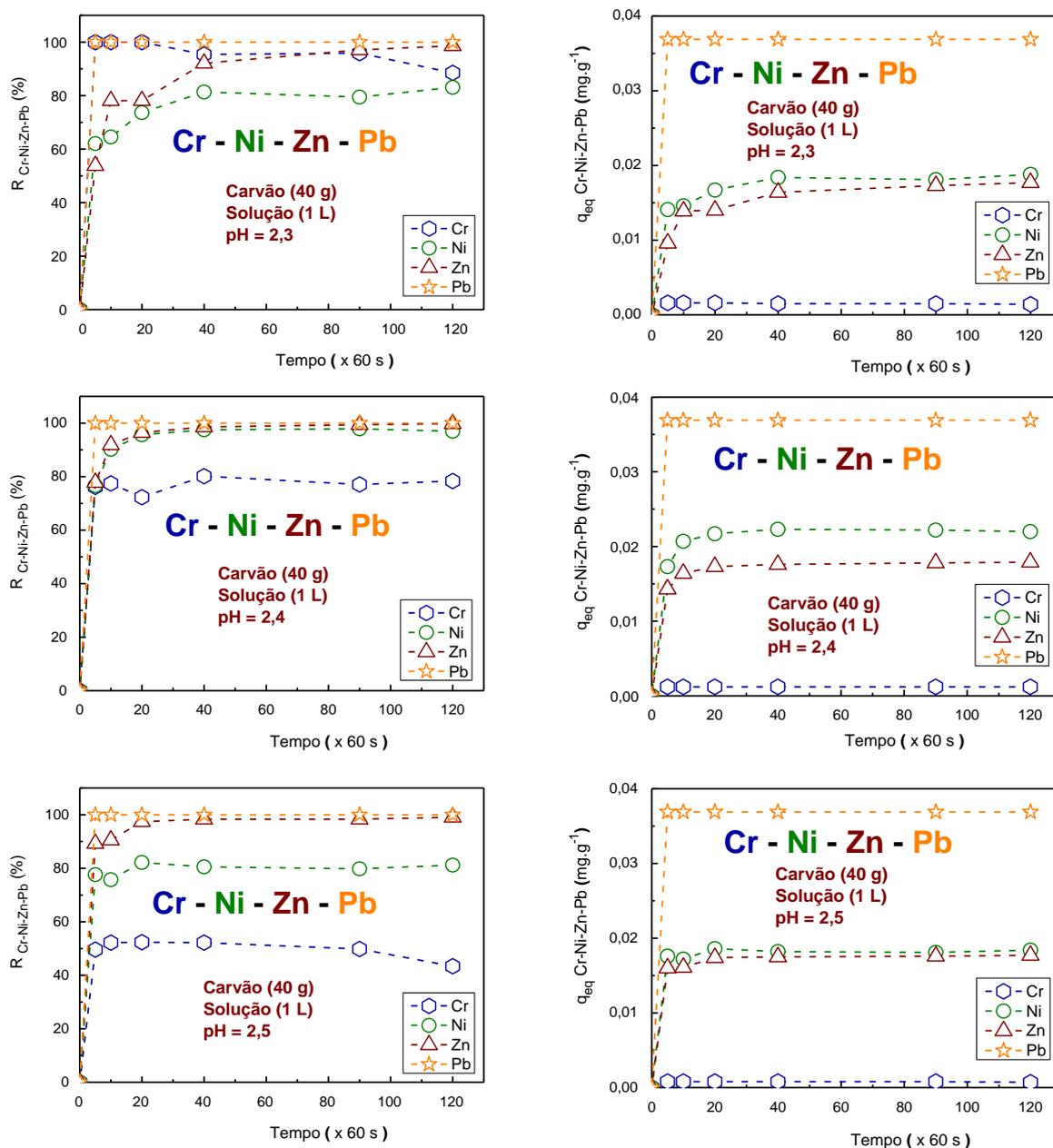
Figura 49 – Teor e Concentração de equilíbrio do cromo (Cr), níquel (Ni), zinco (Zn) e chumbo (Pb) adsorvidos por 20 g do carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm) em função do tempo para o pH=2,3; pH=2,4 e pH=2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os quatro metais.



Fonte: A autora, 2017.

❖ Carvão Ativado (40 g)

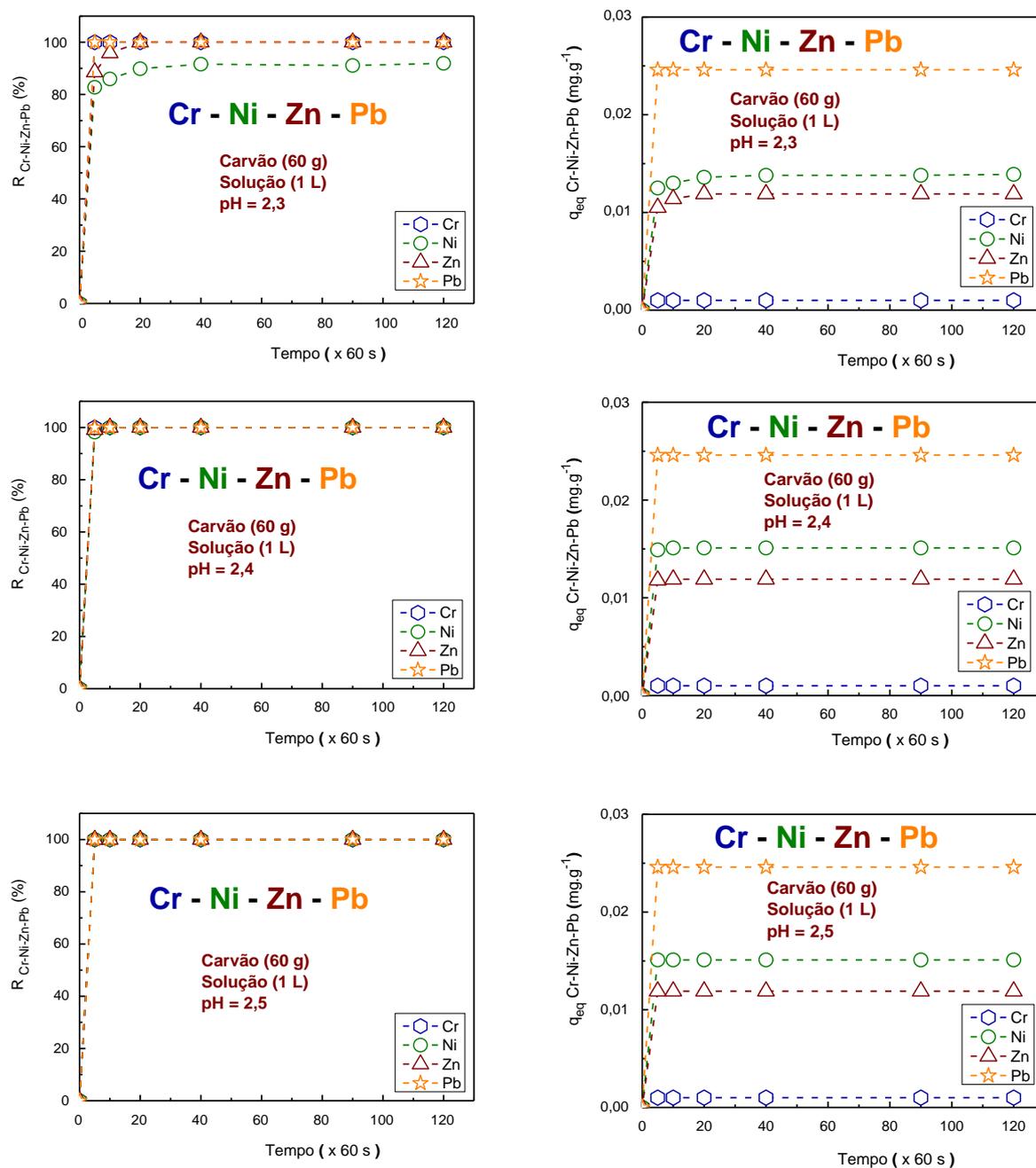
Figura 50 – Teor e Concentração de equilíbrio do cromo (Cr), níquel (Ni), zinco (Zn) e chumbo (Pb) adsorvidos por 40 g do carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm) em função do tempo para o pH=2,3; pH=2,4 e pH=2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os quatro metais.



Fonte: A autora, 2017.

❖ Carvão Ativado (60 g)

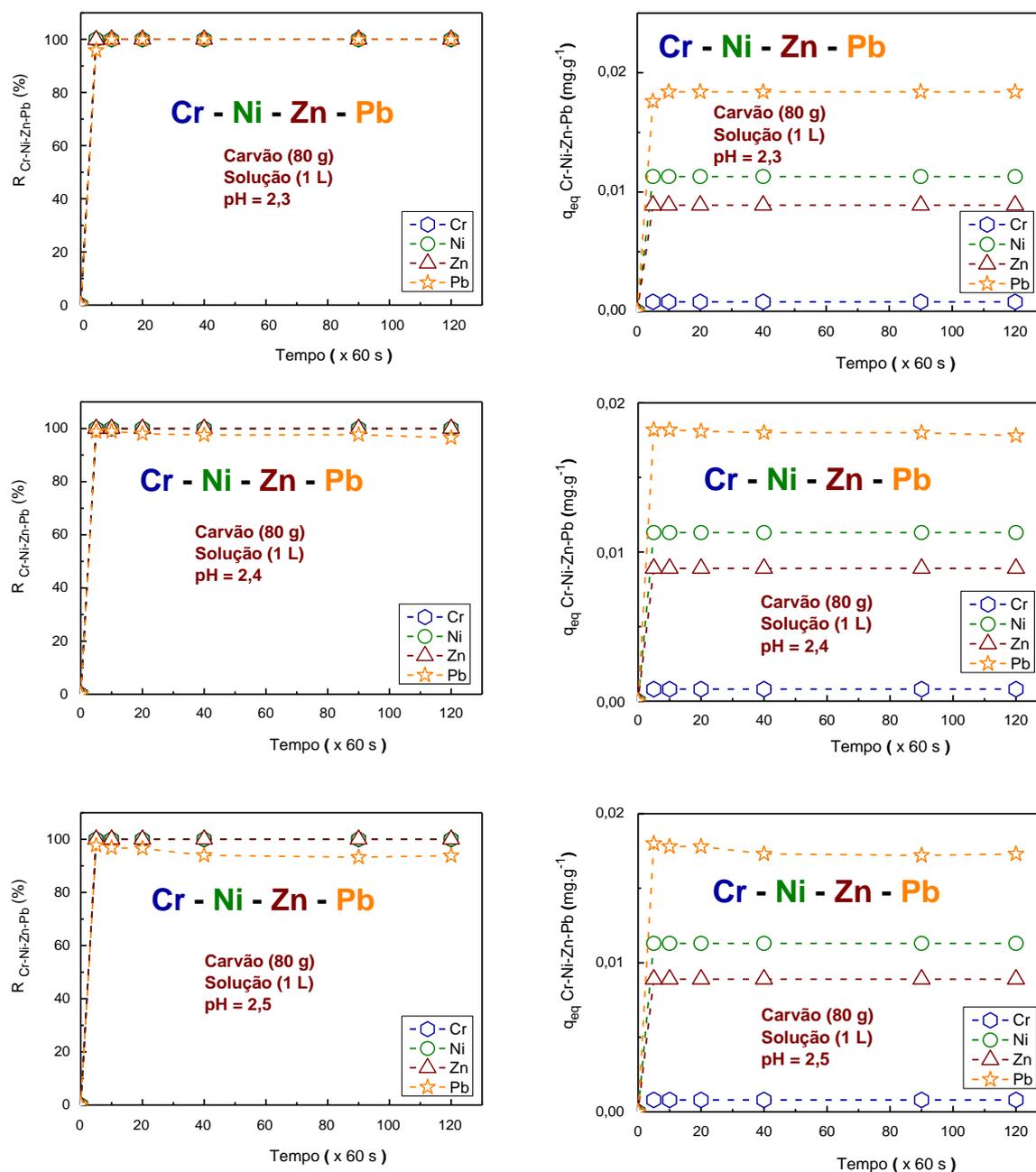
Figura 51 – Teor e Concentração de equilíbrio do cromo (Cr), níquel (Ni), zinco (Zn) e chumbo (Pb) adsorvidos por 60 g do carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm) em função do tempo para o pH=2,3; pH=2,4 e pH=2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os quatro metais.



Fonte: A autora, 2017.

❖ Carvão Ativado (80 g)

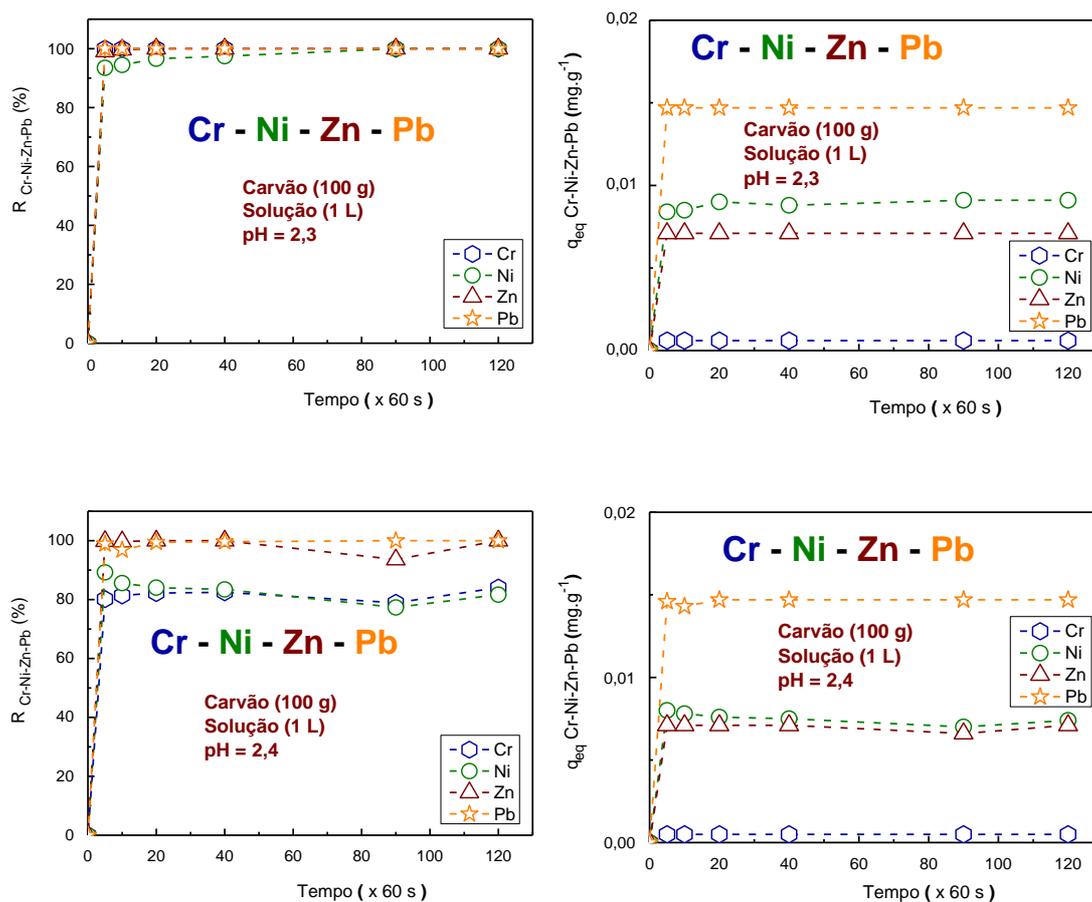
Figura 52 – Teor e Concentração de equilíbrio do cromo (Cr), níquel (Ni), zinco (Zn) e chumbo (Pb) adsorvidos por 80 g do carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm) em função do tempo para o pH=2,3; pH=2,4 e pH=2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os quatro metais.



Fonte: A autora, 2017.

❖ Carvão Ativado (100 g)

Figura 53 – Teor e Concentração de equilíbrio do cromo (Cr), níquel (Ni), zinco (Zn) e chumbo (Pb) adsorvidos por 100 g do carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm) em função do tempo para o pH=2,3 e pH=2,4 da solução “sintética” de bateria contendo os quatro metais.



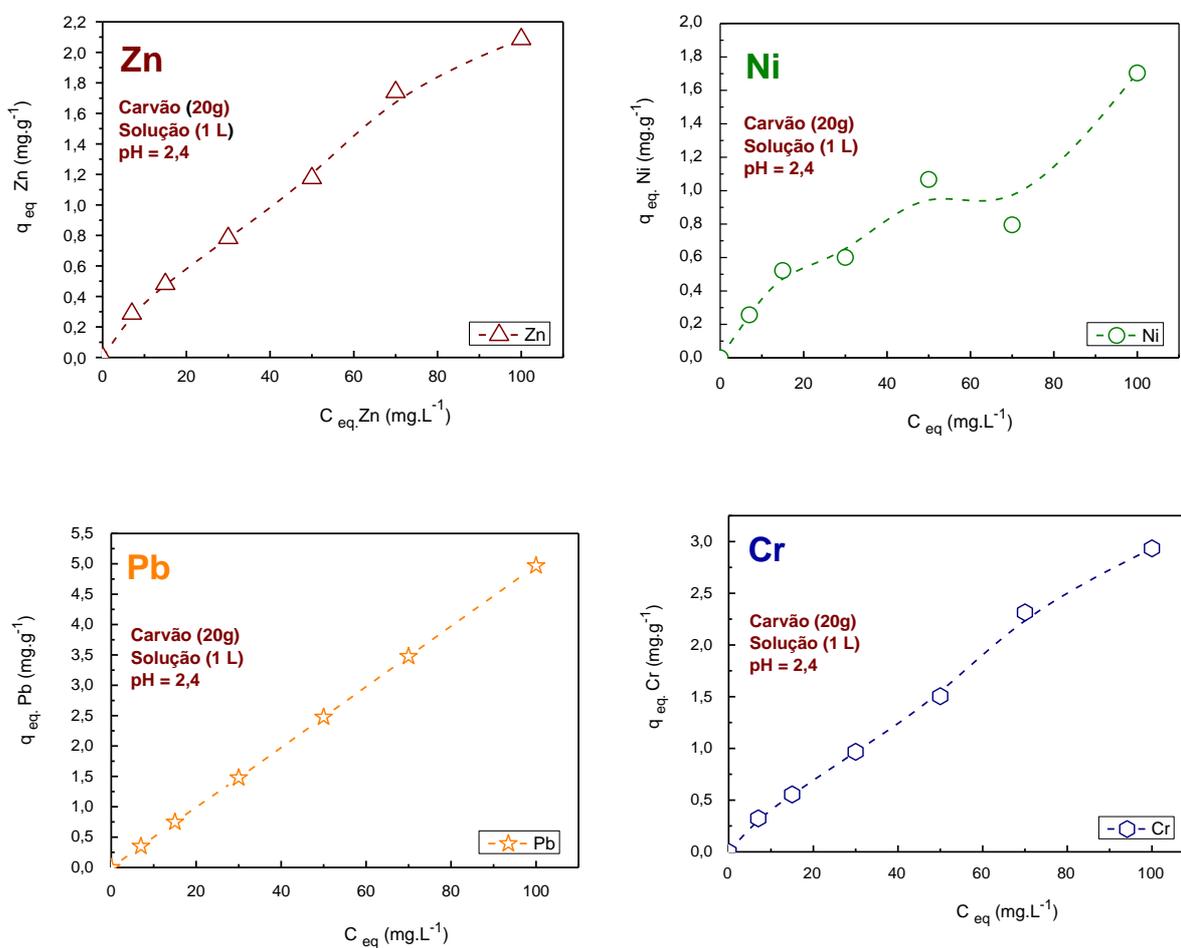
Fonte: A autora, 2017.

4.3.2.4 Equilíbrio de Adsorção

a) MONO-METAL

A isoterma do equilíbrio de adsorção do carvão ativado com um metal em solução, para o pH=2,4, encontra-se na Figura 54.

Figura 54 – Concentração de equilíbrio do metal (zinco (Zn), níquel (Ni), chumbo (Pb) ou cromo (Cr)), adsorvidos por 20 g do carvão ativado ($\Phi < 0,84 \text{ mm} = 20 \text{ mesh}$) em 1 L da solução “sintética” de bateria no pH=2,4.

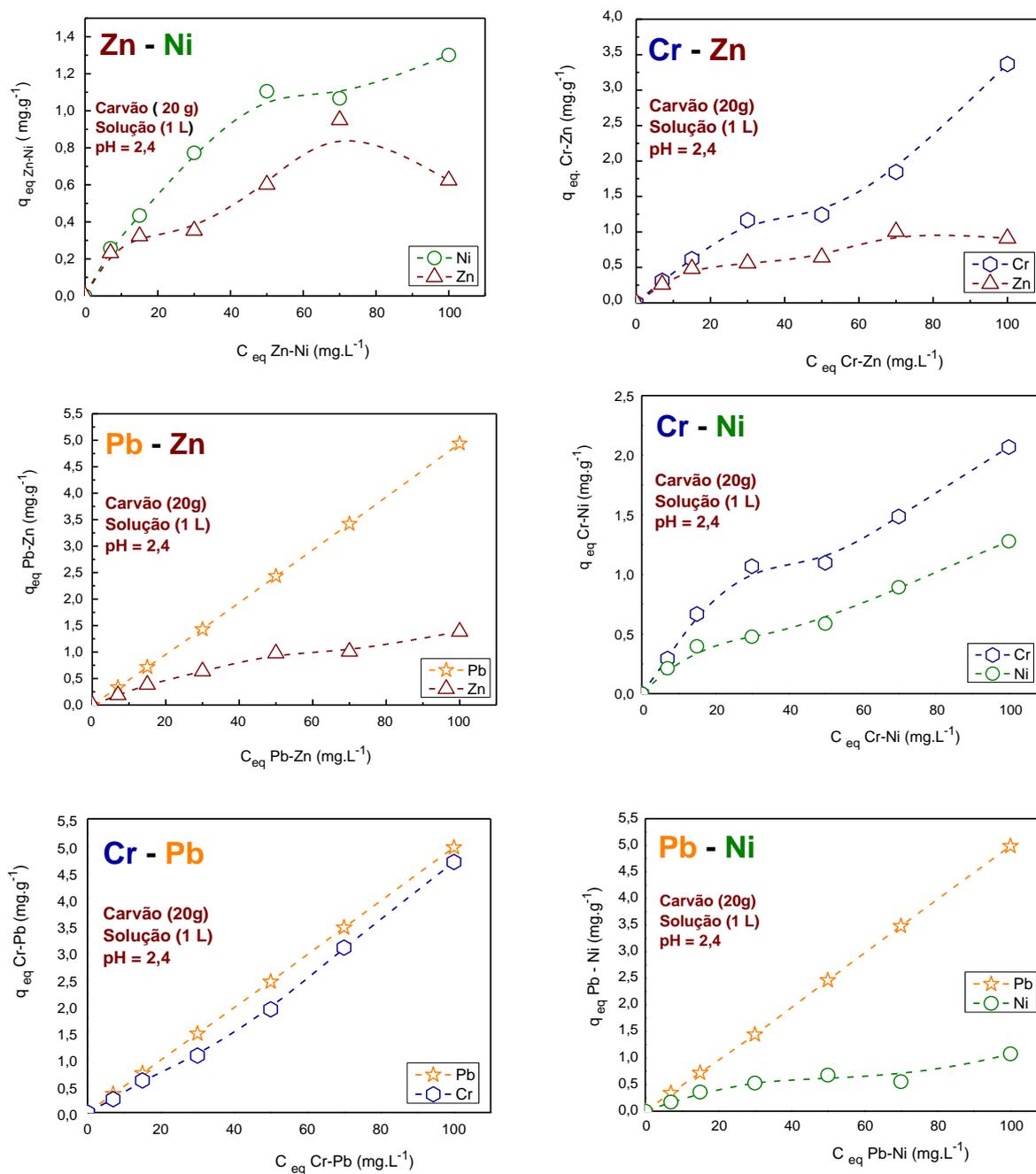


Fonte: A autora, 2017.

b) DUPLO-METAL

As isotermas do equilíbrio de adsorção do carvão ativado com as duplas dos metais (Zn-Ni); (Cr-Zn); (Pb-Zn); (Cr- Ni); (Cr-Pb) e (Pb-Ni) em solução, para o pH=2,4, encontra-se na Figura 55.

Figura 55 – Concentrações de equilíbrio das duplas dos metais adsorvidos por 20 g do carvão ativado ($\Phi < 0,84 \text{ mm} = 20 \text{ mesh}$) em 1 L da solução “sintética” de bateria no pH=2,4.

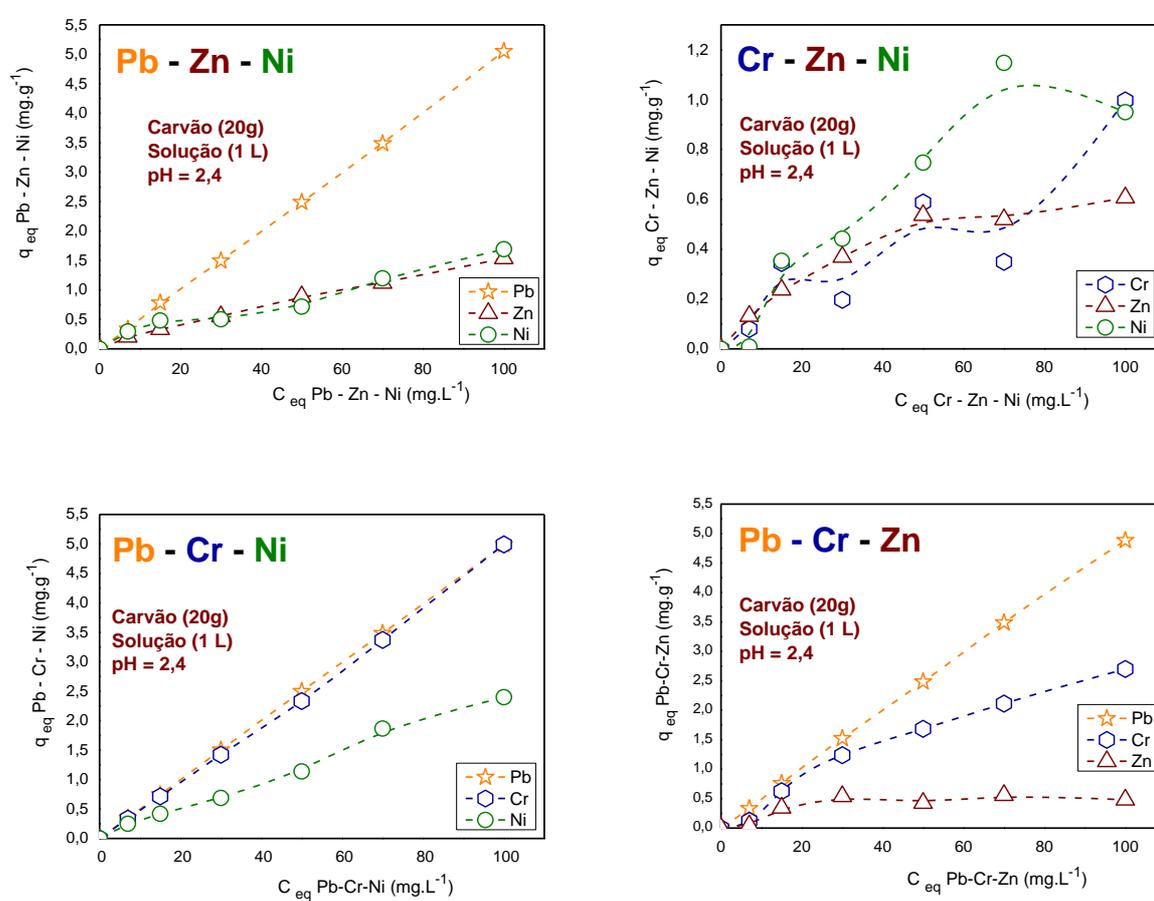


Fonte: A autora, 2017.

c) TRIPLO-METAL

As isotermas do equilíbrio de adsorção do carvão ativado com os triplos metais (Pb-Zn-Ni); (Cr-Zn-Ni); (Pb-Cr-Ni) e (Pb-Cr-Zn) em solução, para o pH=2,4, encontra-se na Figura 56.

Figura 56 – Concentrações de equilíbrio dos triplos metais adsorvidos por 20 g do carvão ativado ($\Phi < 0,84 \text{ mm} = 20 \text{ mesh}$) em 1 L da solução “sintética” de bateria no pH=2,4.

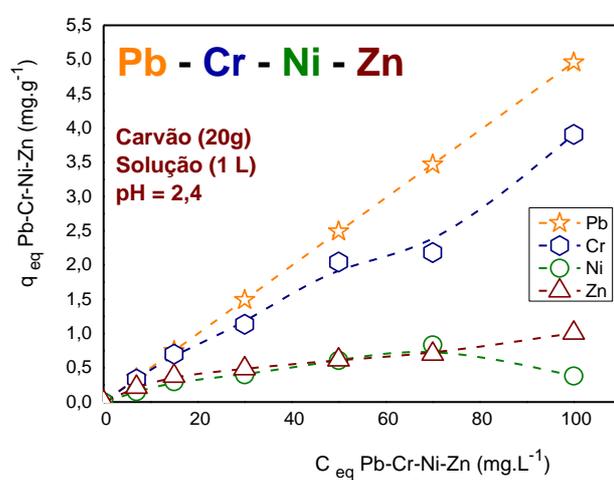


Fonte: A autora, 2017.

d)QUADRUPLO-METAL

As isotermas do equilíbrio de adsorção do carvão ativado com os quatro metais (Pb-Cr-Ni-Zn) em solução, para o pH=2,4, encontra-se na Figura 57.

Figura 57 - Concentrações de equilíbrio dos quatro metais adsorvidos por 20 g do carvão ativado ($\Phi < 0,84 \text{ mm} = 20 \text{ mesh}$) em 1 L da solução “sintética” de bateria no pH=2,4.



Fonte: A autora, 2017.

4.3.2.5 Cinética de Adsorção

Antes de iniciar os estudos da competitividade dos metais no processo de adsorção pelo carvão ativado, foi realizado uma *prova em branco*, para os quatro metais em estudo, como mostra a Tabela 21. Essa *prova em branco* consistiu em determinar traços dos metais pesados, em estudo, que podem ser acrescidos, indevidamente, aos resultados das análises, devendo ser subtraídos para se obter o valor real.

a) **PROVA EM BRANCO**

Tabela 21 – Concentração dos eletrólitos: Pb, Zn, Ni e Cr, lixiviados do carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm) em função do tempo nos pH's = 2,3 ; 2,4 e/ou 2,5 em água destilada.

Tempo (min.)	CONCENTRAÇÃO (mg.L ⁻¹)											
	Pb			Zn			Ni			Cr		
	pH 2,3	pH 2,4	pH 2,5	pH 2,3	pH 2,4	pH 2,5	pH 2,3	pH 2,4	pH 2,5	pH 2,3	pH 2,4	pH 2,5
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0,0108	0	0	0,0013	0	0	0	0	0
10	0,0277	0,0521	0,0667	0	0	0	0,0352	0,0096	0	0	0	0
20	0,0880	0,0996	0,0825	0	0	0	0,0132	0,0168	0,0119	0	0	0
40	0,0728	0,0959	0,0965	0	0	0	0,0327	0,0201	0	0	0	0
90	0,0874	0,0770	0,0746	0	0	0	0,0208	0	0	0	0	0
120	0,0533	0,0454	0,0325	0	0	0	0,0356	0,0129	0,0178	0	0	0

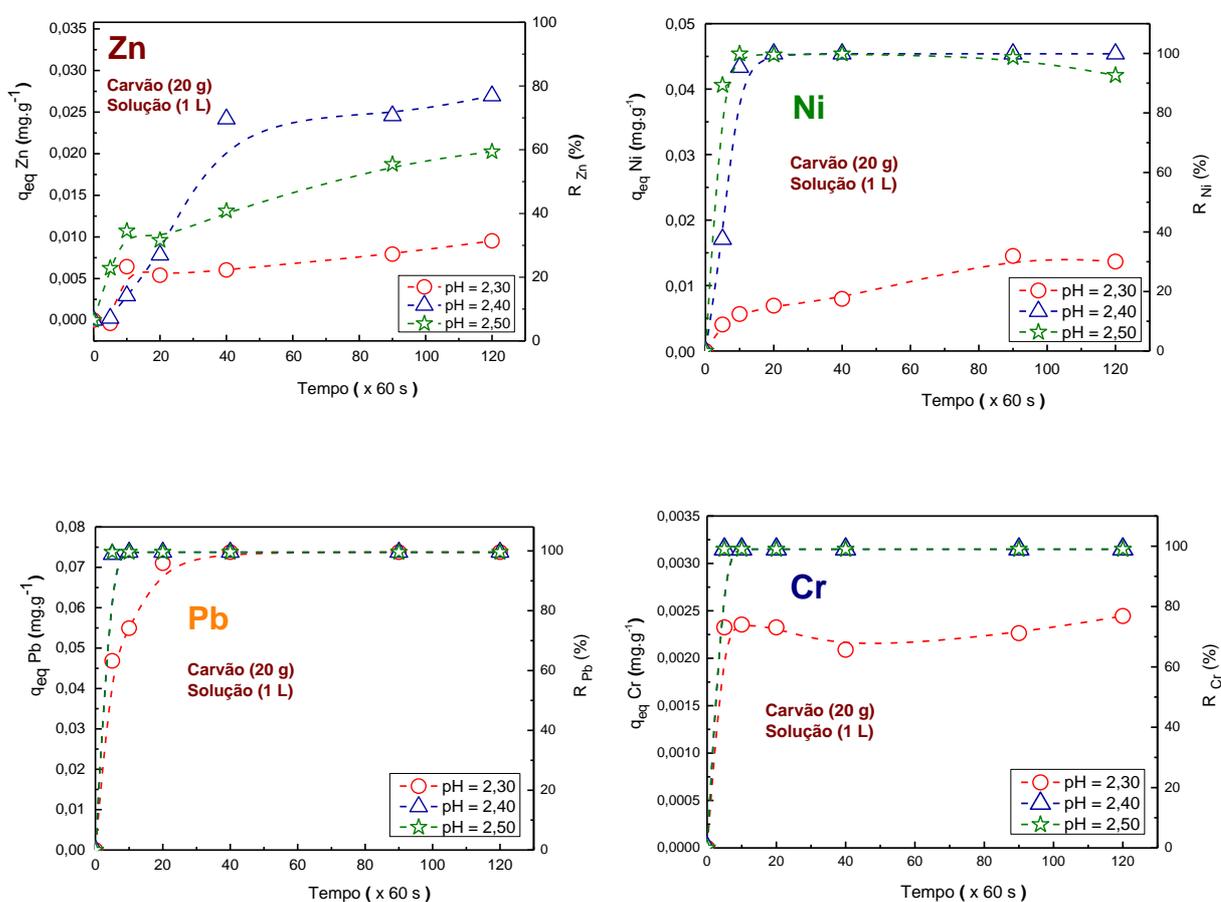
Com os resultados obtidos (Tabela 21) foi observado que o Zn e o Cr não foram encontrados nas águas destiladas nos três pH's 2,3; 2,4 e 2,5. No entanto, o Ni apresentou traços, no pH=2,5 na água destilada no tempo de 20 e 120 min. O eletrólito Pb foi o que mais lixiviou do carvão ativado nos pH's 2,3; 2,4 e 2,5 em estudo e nos tempos de agitação do experimento.

Na sequência, foi preparada uma solução “sintética” de bateria contendo, apenas, um (01) eletrólito na concentração determinada pela solução de origem, ou seja, 0,715 mg/L de Zn, 0,908 mg/L de Ni, 1,475 mg/L de Pb ou 0,063 mg/L de Cr. Em seguida, esta solução, foi preparada com dois, três ou quatro eletrólitos, com a finalidade de construir as isotermas de adsorção e analisar a competitividade dos eletrólitos contidos na solução, pelo carvão ativado (granulometria $\Phi < 0,84$ mm).

b) PROCESSO ADSORTIVO MONO-METAL

As isotermas da cinética de adsorção do carvão ativado com um metal (zinco (Zn); níquel (Ni); chumbo (Pb) ou cromo (Cr)) em solução, para os pH's 2,3; 2,4 e 2,5, encontram-se na Figura 58.

Figura 58 – Concentração de equilíbrio e remoção, em relação ao tempo, do processo adsortivo no carvão ativado ($\Phi < 0,84 \text{ mm} = 20 \text{ mesh}$) dos quatro metais individuais (Zn, Ni, Pb ou Cr) nos pH's 2,3; 2,4 e 2,5 da solução “sintética” de bateria.

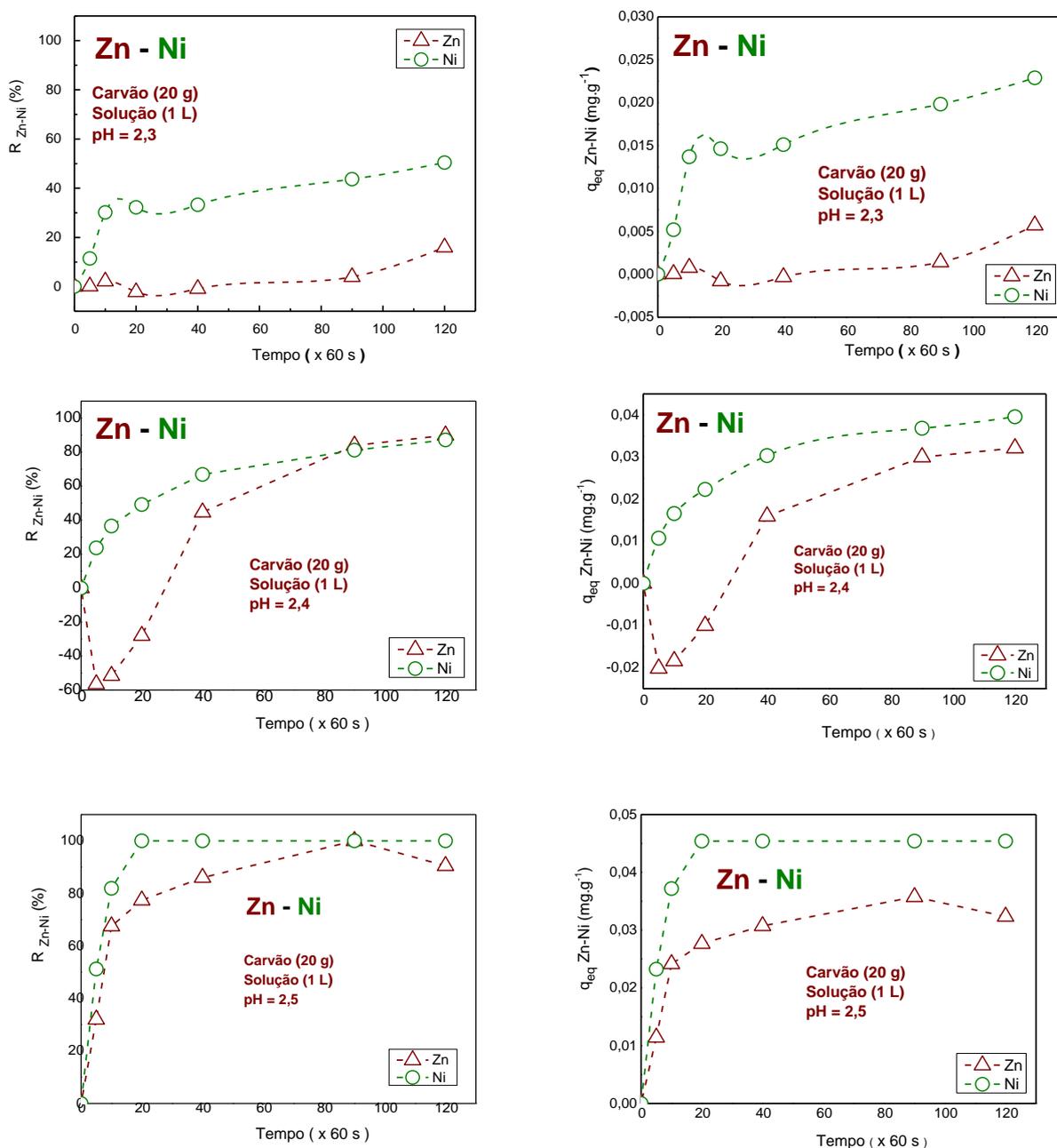


Fonte: A autora, 2017.

c) PROCESSO ADSORTIVO DUPLO-METAL

As isotermas da cinética de adsorção do carvão ativado com duplo-metal (zinco (Zn) - níquel (Ni)) em solução, para os pH's 2,3; 2,4 e 2,5, encontram-se na Figura 59.

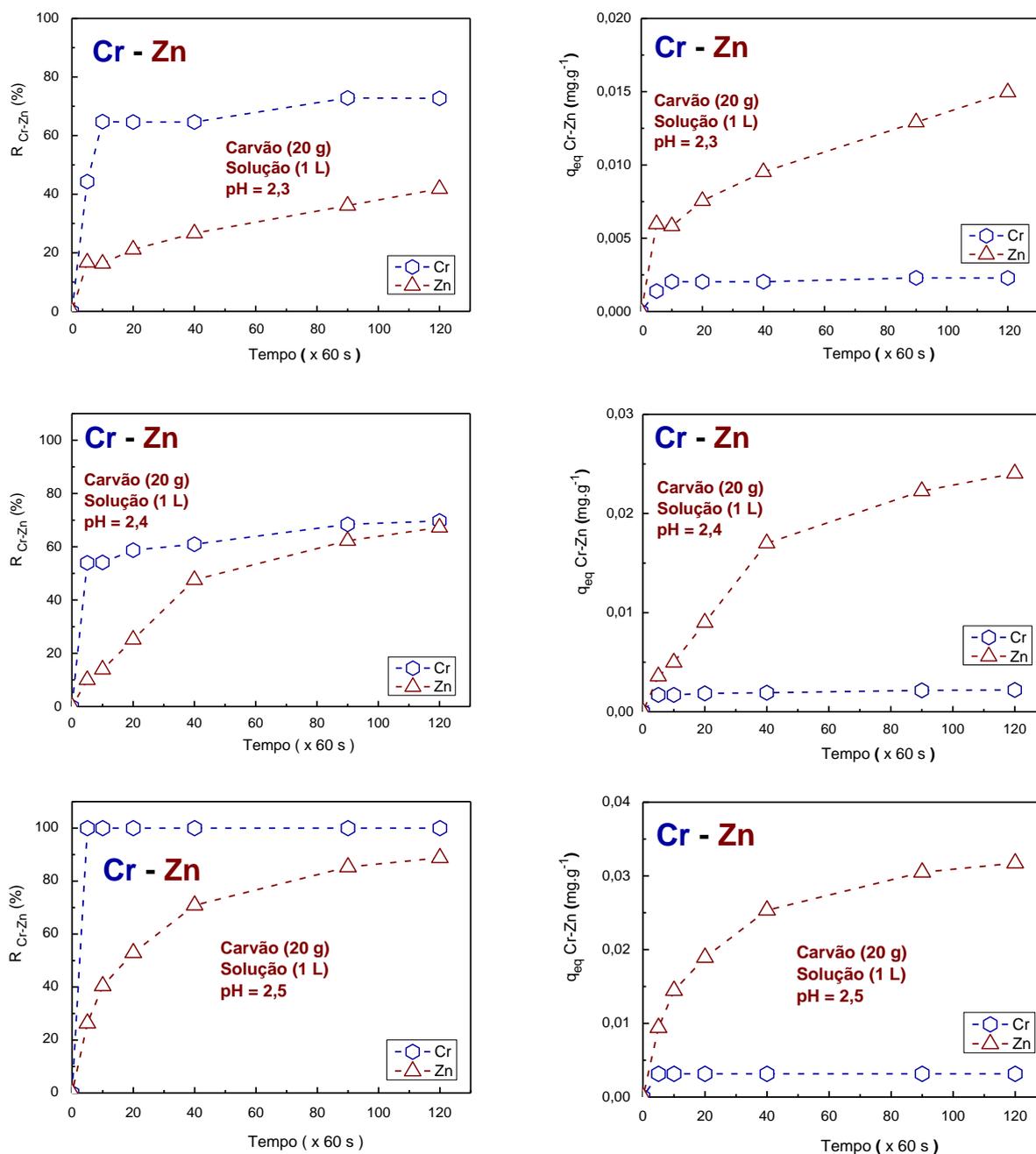
Figura 59 – Remoção e quantidade adsorvida do Zn-Ni adsorvidos pelo carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm = 20 mesh) em função do tempo para o pH=2,3; pH=2,4 e pH=2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os dois metais.



Fonte: A autora, 2018.

As isotermas da cinética de adsorção do carvão ativado com duplo-metal (cromo (Cr) - zinco (Zn)) em solução, para os pH's 2,3; 2,4 e 2,5, encontram-se na Figura 60.

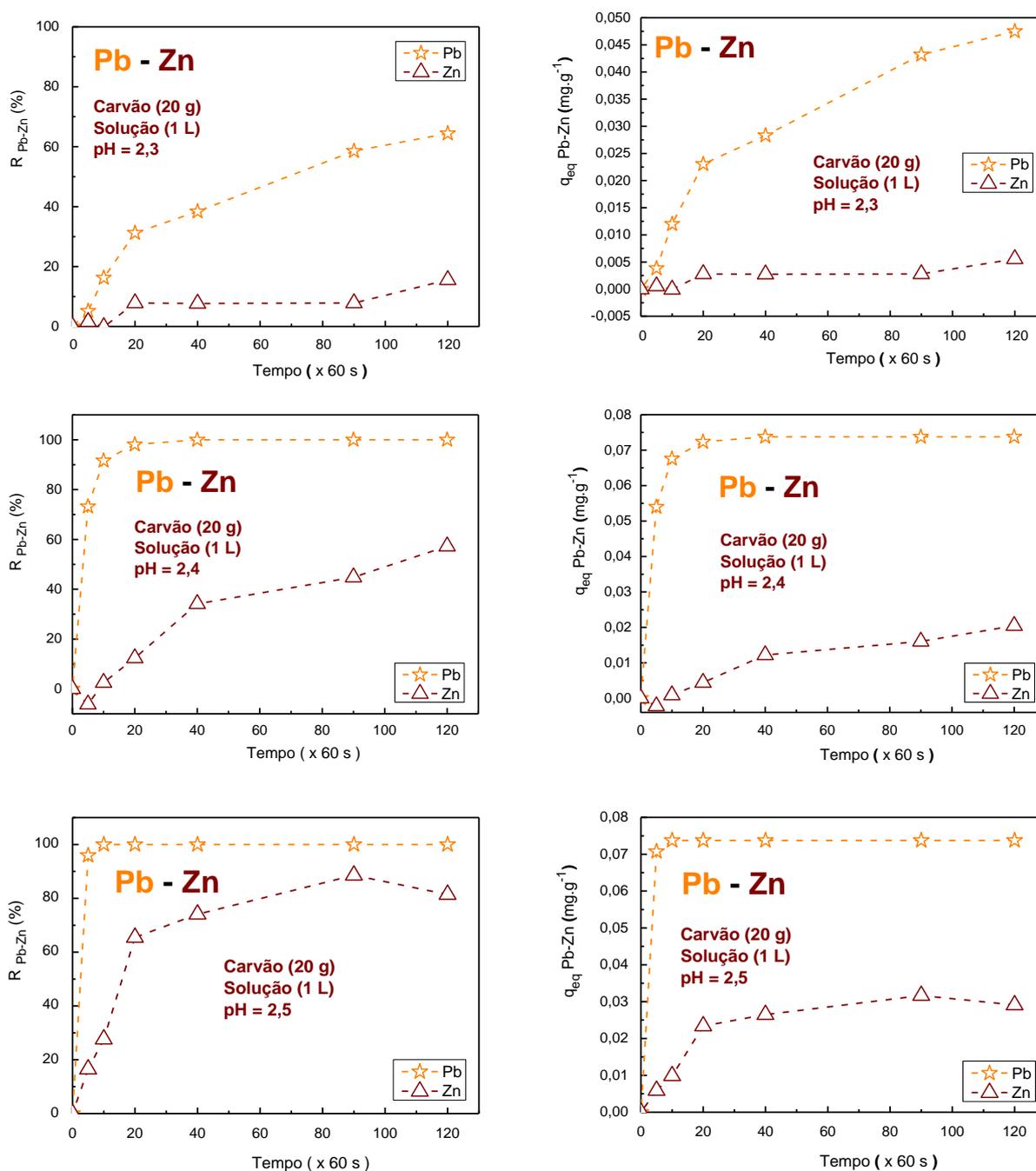
Figura 60 – Remoção e quantidade adsorvida do Cr-Zn adsorvidos pelo carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm = 20 mesh) em função do tempo para o pH=2,3; pH=2,4 e pH=2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os dois metais.



Fonte: A autora, 2018.

As isotermas da cinética de adsorção do carvão ativado com duplo-metal (chumbo (Pb) - zinco (Zn)) em solução, para os pH's 2,3; 2,4 e 2,5, encontram-se na Figura 61.

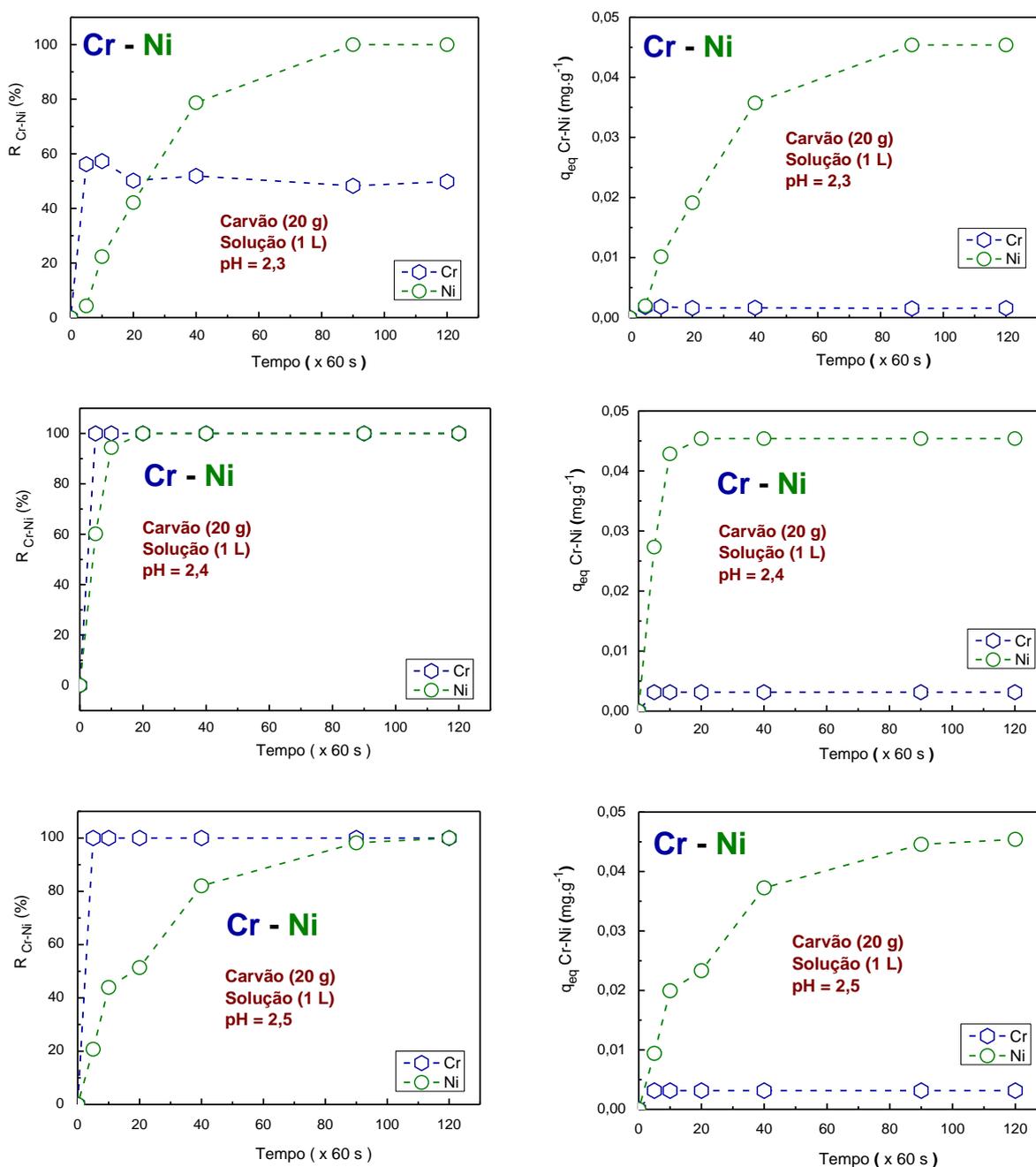
Figura 61 – Remoção e quantidade adsorvida do Pb-Zn adsorvidos pelo carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm = 20 mesh) em função do tempo para o pH=2,3; pH=2,4 e pH=2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os dois metais.



Fonte: A autora, 2018.

As isotermas da cinética de adsorção do carvão ativado com duplo-metal (cromo (Cr) - níquel (Ni)) em solução, para os pH's 2,3; 2,4 e 2,5, encontram-se na Figura 62.

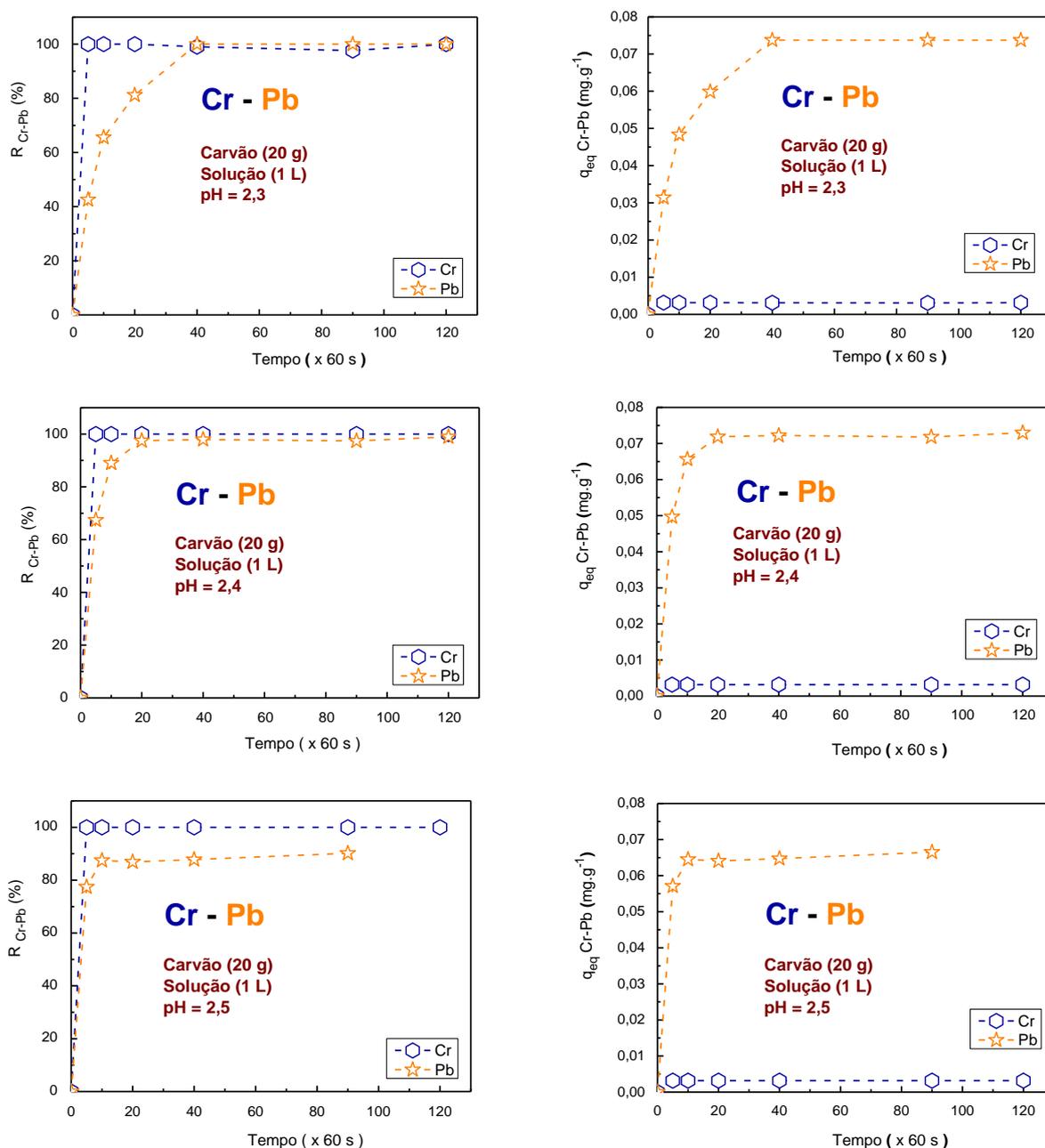
Figura 62 – Remoção e quantidade adsorvida do Cr-Ni adsorvidos pelo carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm = 20 mesh) em função do tempo para o pH=2,3; pH=2,4 e pH=2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os dois metais.



Fonte: A autora, 2018.

As isotermas da cinética de adsorção do carvão ativado com duplo-metal (cromo (Cr) - chumbo (Pb)) em solução, para os pH's 2,3; 2,4 e 2,5, encontram-se na Figura 63.

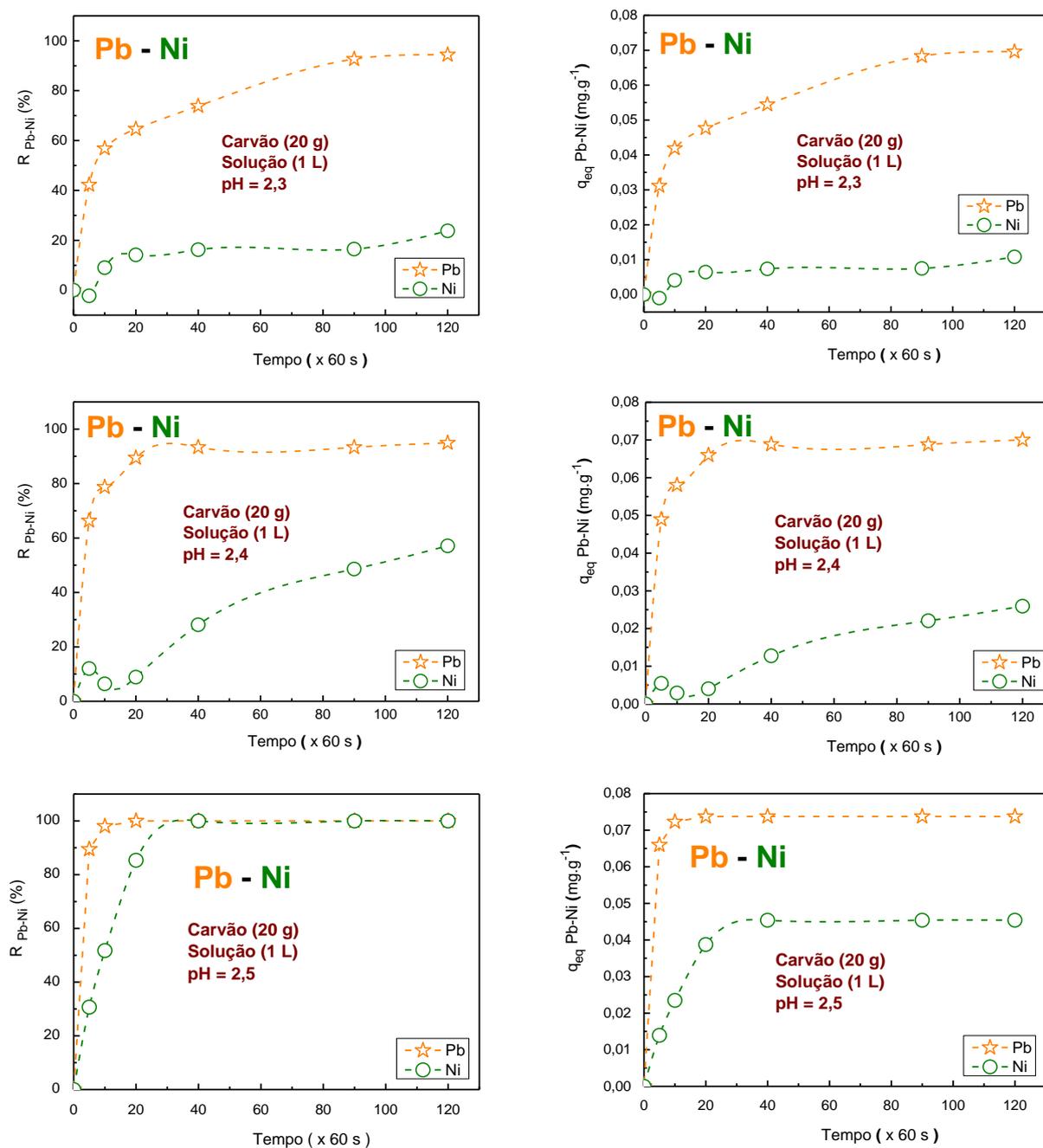
Figura 63 – Remoção e quantidade adsorvida do Cr-Pb adsorvidos pelo carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm = 20 mesh) em função do tempo para o pH=2,3; pH=2,4 e pH=2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os dois metais.



Fonte: A autora, 2018.

As isotermas da cinética de adsorção do carvão ativado com duplo-metal (chumbo (Pb) - níquel (Ni)) em solução, para os pH's 2,3; 2,4 e 2,5, encontram-se na Figura 64.

Figura 64 – Remoção e quantidade adsorvida do Pb-Ni adsorvidos pelo carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm = 20 mesh) em função do tempo para o pH=2,3; pH=2,4 e pH=2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os dois metais.

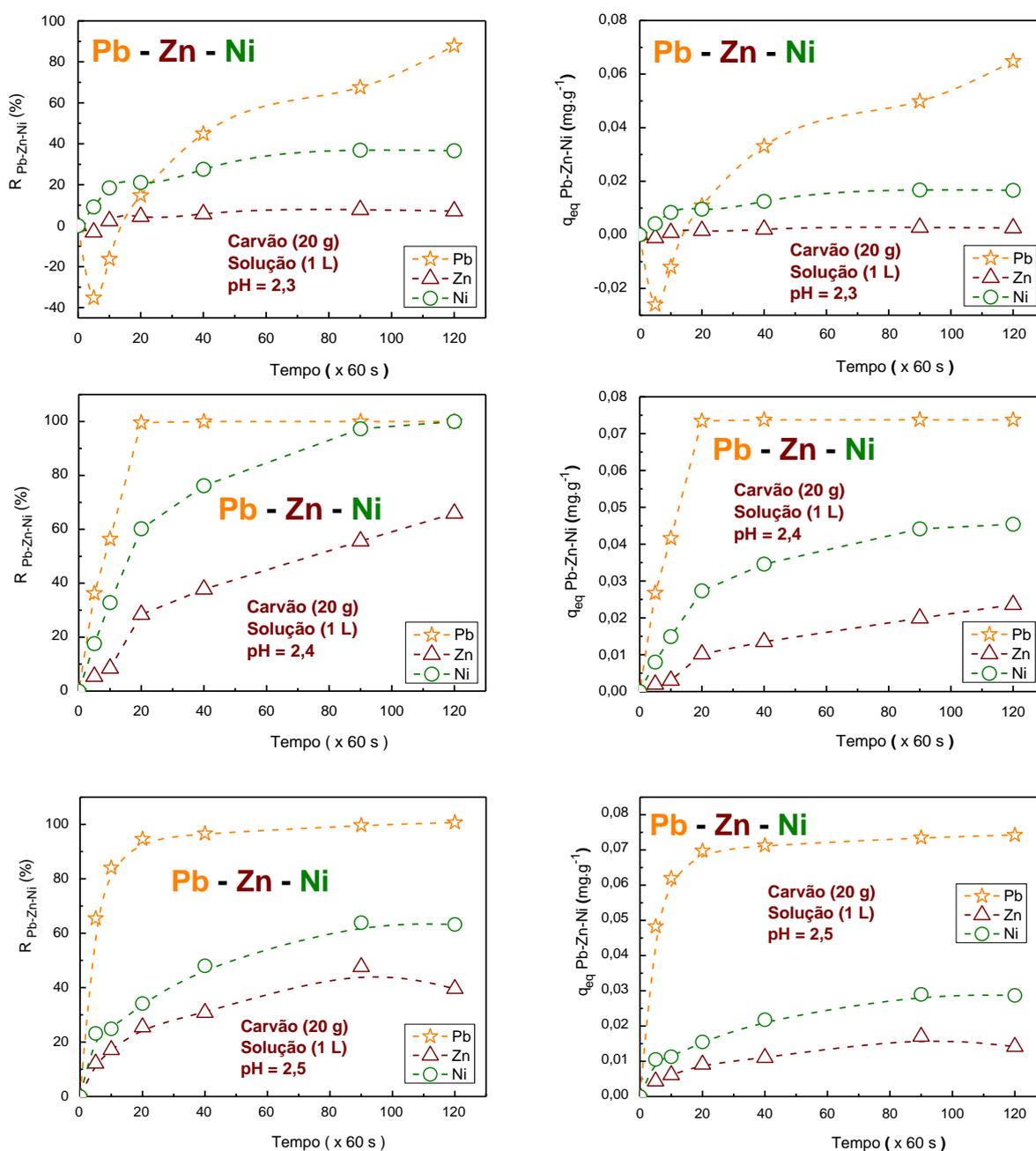


Fonte: A autora, 2018.

d) PROCESSO ADSORTIVO TRIPLO-METAL

As isotermas da cinética de adsorção do carvão ativado com triplo-metal (chumbo (Pb) – zinco (Zn) - níquel (Ni)) em solução, para os pH's 2,3; 2,4 e 2,5, encontram-se na Figura 65.

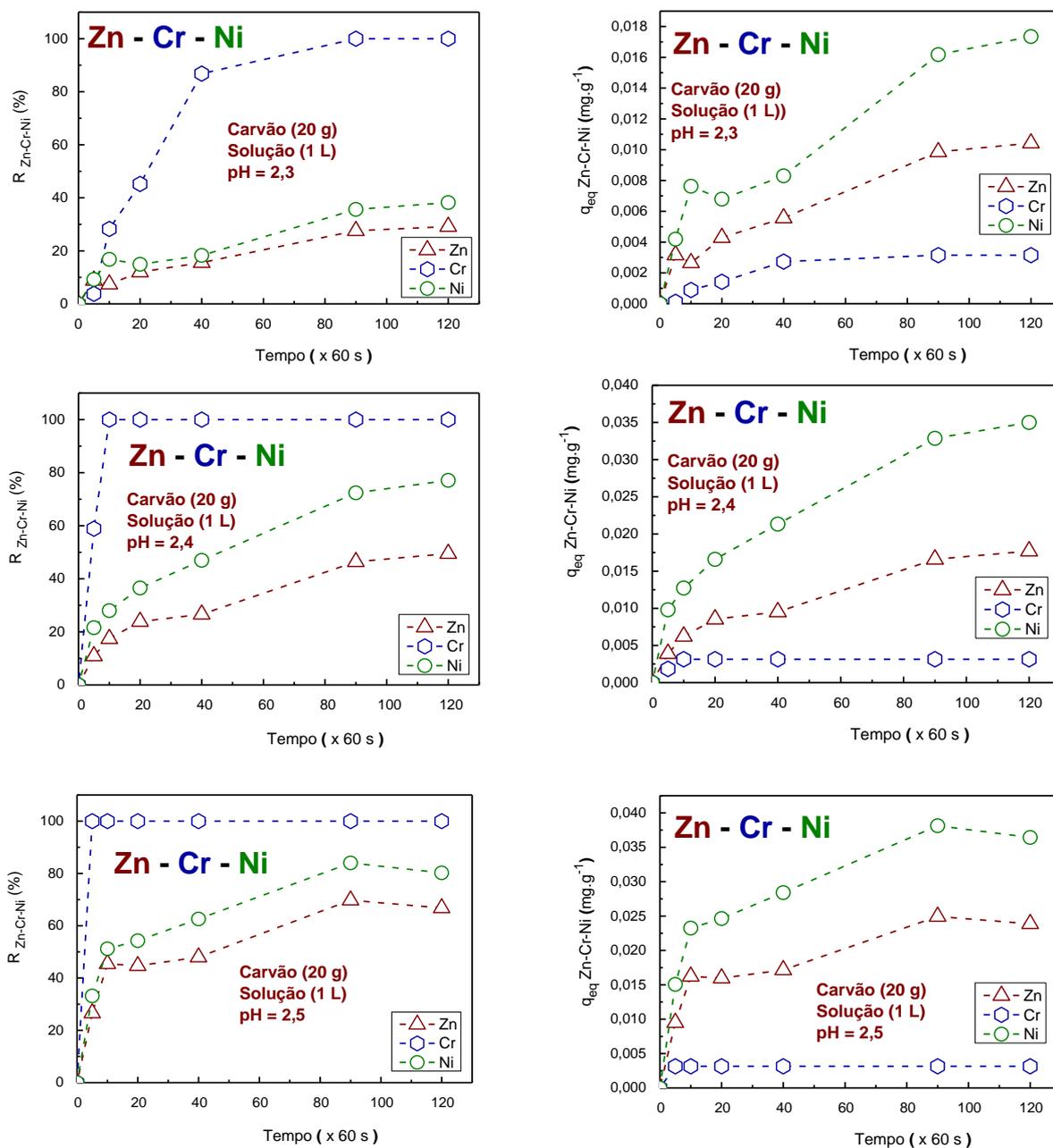
Figura 65 – Remoção e quantidade adsorvida do Pb-Zn-Ni adsorvidos pelo carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm = 20 mesh) em função do tempo para o pH=2,3; pH=2,4 e pH=2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os três metais.



Fonte: A autora, 2018.

As isotermas da cinética de adsorção do carvão ativado com triplo-metal (zinco (Zn) – cromo (Cr) – níquel (Ni)) em solução, para os pH's 2,3; 2,4 e 2,5, encontram-se na Figura 66.

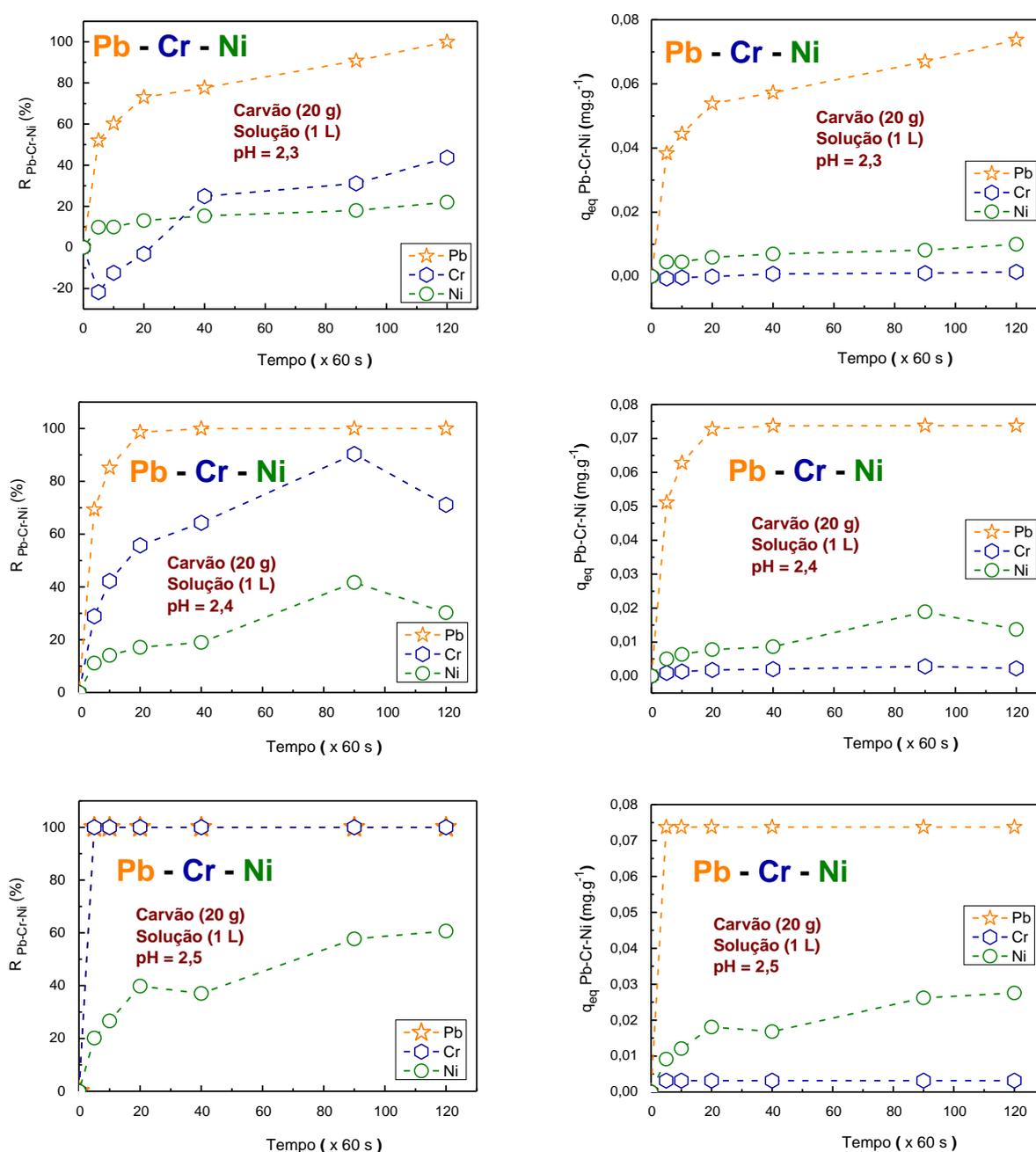
Figura 66 – Remoção e quantidade adsorvida do Zn-Cr-Ni adsorvidos pelo carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm = 20 mesh) em função do tempo para o pH=2,3; pH=2,4 e pH=2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os três metais.



Fonte: A autora, 2018.

As isothermas da cinética de adsorção do carvão ativado com triplo-metal (chumbo (Pb) – cromo (Cr) – níquel (Ni)) em solução, para os pH's 2,3; 2,4 e 2,5, encontram-se na Figura 67.

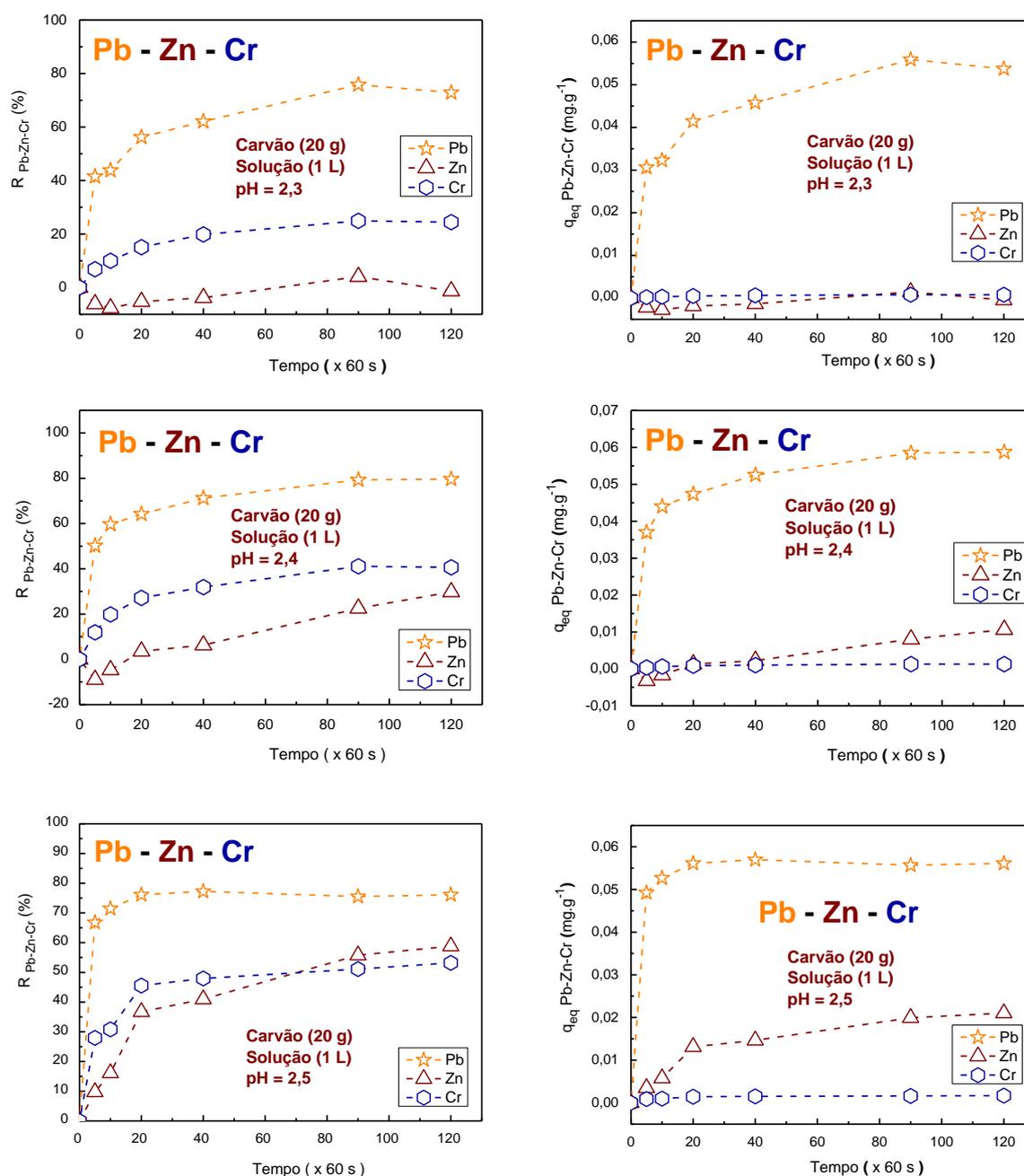
Figura 67 – Remoção e quantidade adsorvida do Pb-Cr-Ni adsorvidos pelo carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm = 20 mesh) em função do tempo para o pH=2,3; pH=2,4 e pH=2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os três metais.



Fonte: A autora, 2018.

As isotermas da cinética de adsorção do carvão ativado com triplo-metal (chumbo (Pb) – zinco (Zn) – cromo (Cr)) em solução, para os pH's 2,3; 2,4 e 2,5, encontram-se na Figura 68.

Figura 68 – Remoção e quantidade adsorvida do Pb-Zn-Cr adsorvidos pelo carvão ativado ($\Phi < 0,84$ mm = 20 mesh) em função do tempo para o pH=2,3; pH=2,4 e pH=2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os três metais.

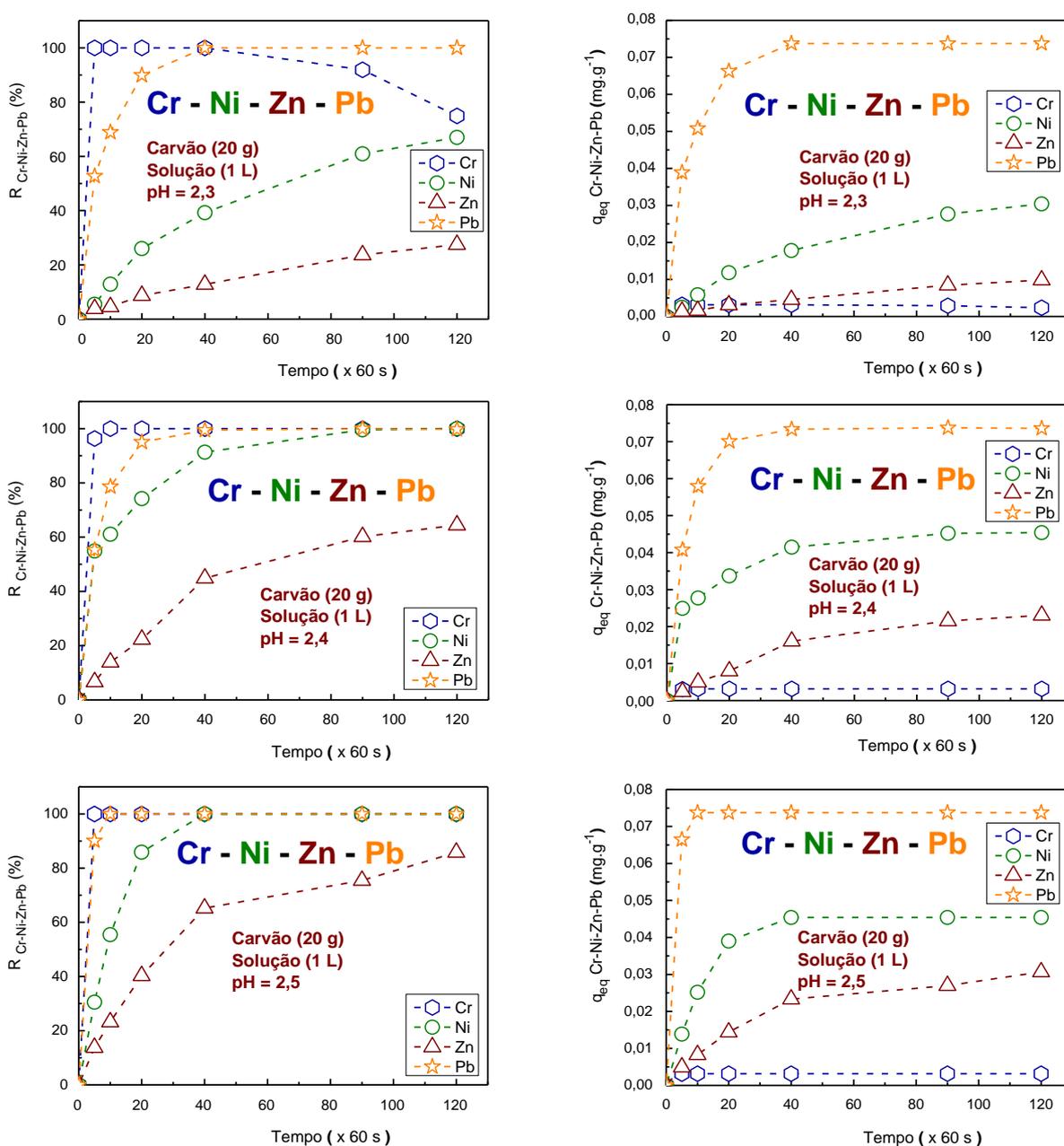


Fonte: A autora, 2018.

e) PROCESSO ADSORTIVO QUADRUPLO-METAL

As isotermas da cinética de adsorção do carvão ativado com quadruplo-metal (cromo (Cr) – níquel (Ni) – zinco (Zn) – chumbo (Pb)) em solução, para os pH's 2,3; 2,4 e 2,5, encontram-se na Figura 69.

Figura 69 – Remoção e quantidade adsorvida do Cr-Ni-Zn-Pb adsorvidos pelo carvão ativado ($\Phi < 0,84 \text{ mm} = 20 \text{ mesh}$) em função do tempo para o pH=2,3; pH=2,4 e pH=2,5 da solução “sintética” de bateria contendo os quatro metais.



Fonte: A autora, 2018.

4.4 MODELAGEM DO PROCESSO ADSORTIVO

Os dados obtidos experimentalmente da modelagem de adsorção, monocomponente e multicomponente, se encontram a seguir:

4.4.1 Isotermas de Adsorção Monocomponente em Carvão

As isotermas monocomponente estudadas neste trabalho foram com os metais: cromo (Cr), níquel (Ni), chumbo (Pb) e zinco (Zn) em carvão ativado a pH = 2,4 da solução “sintética” de bateria automotiva. O pH = 2,4 da solução foi escolhido como aquele em que o carvão apresentou uma capacidade de adsorção razoável para os quatro metais independentes, e não ocorreu precipitação de nenhum metal na solução.

A temperatura da solução foi, aproximadamente, 25°C. Foram testados vários modelos adsorptivos e o que melhor ajustou os dados de equilíbrio de adsorção foi o modelo Langmuir-Freundlich, que apresentou o maior R^2 para o sistema monocomponente (Figuras 70; 71; 72 e 73).

Figura 70 – Parâmetros de adsorção do metal Cr pelo carvão ativado no sistema monocomponente.

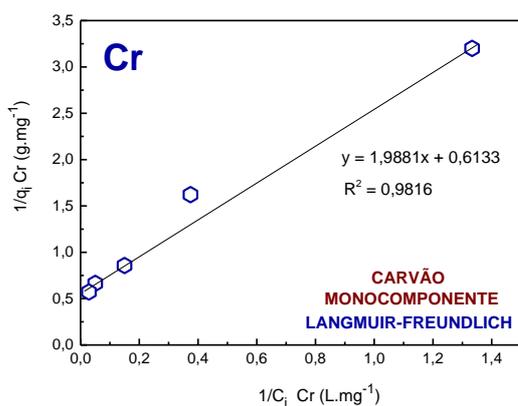
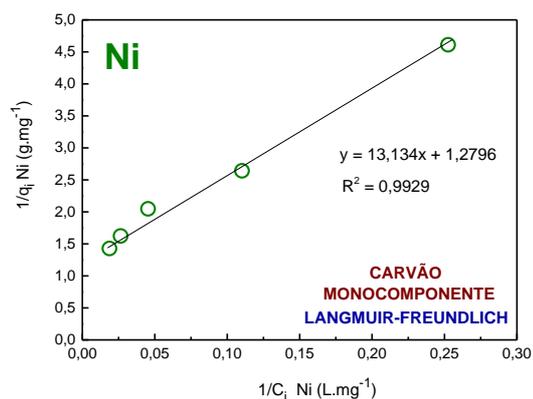


Figura 71 – Parâmetros de adsorção do metal Ni pelo carvão ativado no sistema monocomponente.



Fonte: A autora, 2018.

Figura 72 – Parâmetros de adsorção do metal Pb pelo carvão ativado no sistema monocomponente.

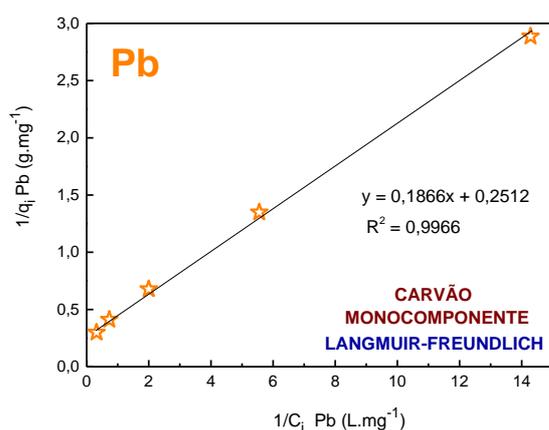
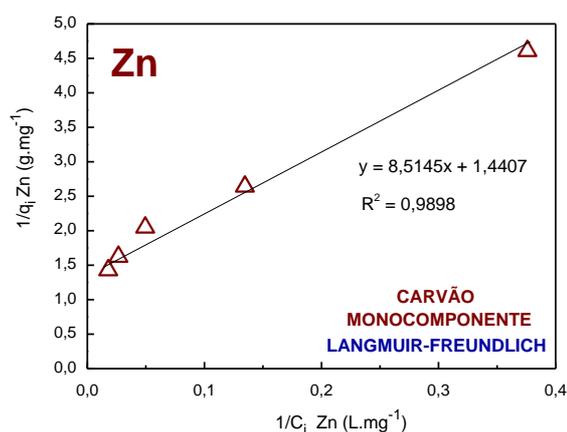


Figura 73 – Parâmetros de adsorção do metal Zn pelo carvão ativado no sistema monocomponente.



Fonte: A autora, 2018.

Os parâmetros ou constantes desta isoterma, bem como os desvios percentuais médios, se encontram na Tabela 22.

Tabela 22 – Valores dos parâmetros da isoterma Langmuir-Freundlich para adsorção monocomponente pelo carvão ativado; Temperatura: 25°C.

PARÂMETROS DO MODELO LANGMUIR-FREUNDLICH (MONOCOMPONENTE)					
COMPONENTE	K_{eq}	$q_{m\acute{a}x}$	n	R^2	% D
Cromo (Cr)	0,31	1,64	1,02	0,9816	0,22 < % D < 16,61
Níquel (Ni)	0,16	0,62	1,00	0,9929	1,50 < % D < 8,54
Chumbo (Pb)	1,35	3,98	1,23	0,9966	1,19 < % D < 9,89
Zinco (Zn)	0,17	0,69	1,00	0,9898	0,23 < % D < 11,58

Fonte: A autora, 2018.

Os dados de equilíbrio de adsorção monocomponente do Cr, Ni, Pb e Zn, no modelo da isoterma Langmuir-Freundlich em carvão ativado, estão representados nos Figura 74; 75;

76 e 77, respectivamente. Estes gráficos mostram que o Pb é o metal que é mais adsorvido pelo carvão ativado nessas condições de temperatura e pH da solução “sintética de bateria.

Figura 74 – Isoterma de adsorção monocomponente do Cr, em carvão ativado, no equilíbrio a pH=2,4.

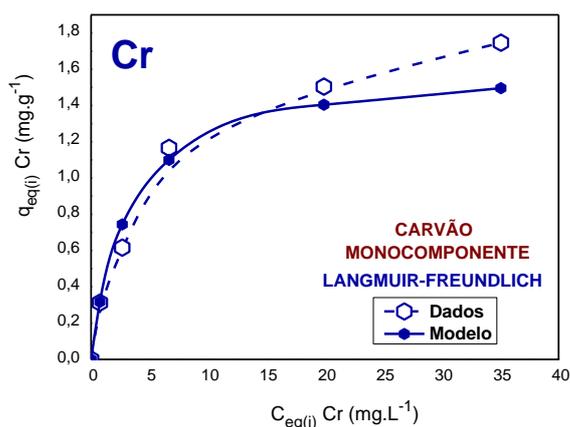
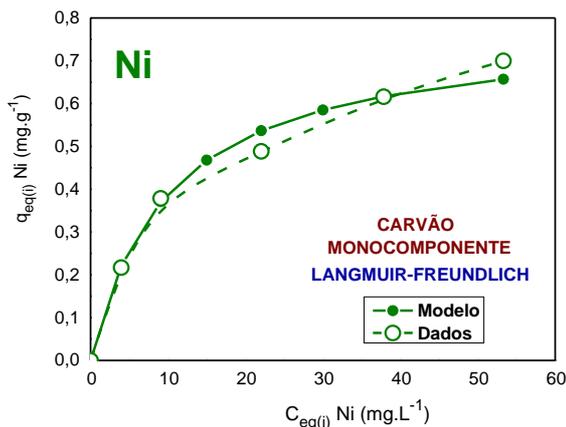


Figura 75 – Isoterma de adsorção monocomponente do Ni, em carvão ativado, no equilíbrio a pH=2,4.



Fonte: A autora, 2018.

Figura 76 – Isoterma de adsorção monocomponente do Pb, em carvão ativado, no equilíbrio a pH=2,4.

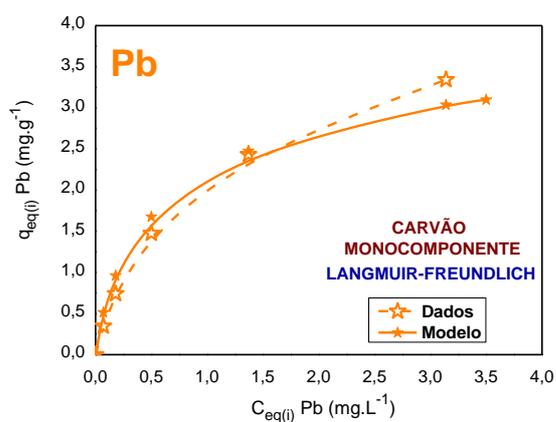
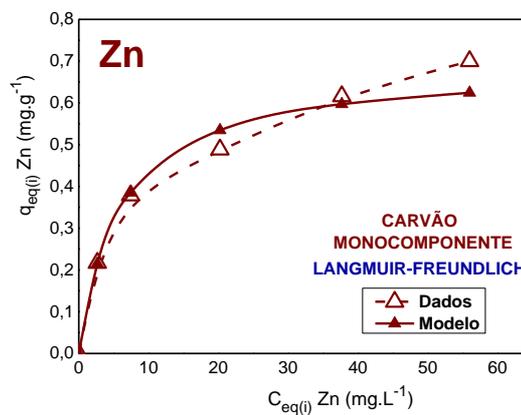


Figura 77 – Isoterma de adsorção monocomponente do Zn, em carvão ativado, no equilíbrio a pH=2,4.



Fonte: A autora, 2018.

Lembrando que, os quatro metais em solução, separadamente, foram submetidos ao equilíbrio com o carvão ativado nas mesmas concentrações iniciais. Por exemplo, na

concentração inicial de 50 mg.L⁻¹ da solução para o Pb foi obtido após o equilíbrio uma concentração de 1,37 mg.L⁻¹ que corresponde a 2,43 mg.g⁻¹ de adsorção pelo carvão experimentalmente; para o Cr nesta mesma concentração inicial de 50 mg.L⁻¹ da solução, foi obtido após o equilíbrio uma concentração de 19,92 mg.L⁻¹ que corresponde a 1,50 mg.g⁻¹ de adsorção pelo carvão experimentalmente; Para o Ni, após o equilíbrio foi obtido uma concentração de 37,85 mg.L⁻¹ que corresponde a 0,61 mg.g⁻¹ de adsorção pelo carvão experimentalmente; e para o Zn após o equilíbrio foi obtido uma concentração de 37,68 mg.L⁻¹ que corresponde a 0,62 mg.g⁻¹ de adsorção pelo carvão experimentalmente. Com esses valores, pode-se calcular a taxa de seletividade (S) entre dois metais a partir da seguinte equação (PADILLA-ORTEGA *et al.*, 2013):

$$S_{metal1/metal2} = \frac{q_{metal1}}{q_{metal2}} \quad (57)$$

Na Tabela 23 encontramos os valores da taxa de seletividade entre dois metais. Pode-se observar que o carvão ativado, adsorve o Pb quatro vezes mais que o Ni, por exemplo. E que o Cr é adsorvido 2,46 vezes mais que o Ni, enquanto que, o Ni e o Zn são adsorvidos, aproximadamente, a mesma quantidade pelo carvão. A sequência de afinidade do metal com o carvão é normalmente associada as propriedades físico-químicas do metal analisado (Tabela 8).

Tabela 23 – Taxa de seletividade (S) entre dois metais no sistema monocomponente.

Taxa de Seletividade	Cr/Ni	Cr/Pb	Cr/Zn	Ni/Pb	Ni/Zn	Pb/Zn
S	2,46	0,62	2,42	0,25	0,98	3,92

Fonte: A autora, 2018.

Segundo Padilla-Ortega *et al.*, (2013), nas argilas, a ordem crescente de adsorção dos metais corresponderam ao tamanho dos raios iônicos hidratados, os quais aumentaram na seguinte ordem: Pb (4,01 Å) > Ni (4,04 Å) > Cu (4,19 Å) > Cd (4,26 Å) > Zn (4,30 Å). Entretanto, no carvão ativado, as discrepâncias na capacidade de adsorção dos metais, não podem ser atribuídas à acessibilidade dos cátions metálicos aos poros do carvão porque o diâmetro médio dos poros do carvão (20 Å) foi pelo menos 14 vezes maior que os raios

iônicos dos metais (Tabela 7). Os resultados da comparação entre os valores obtidos a partir do modelo e experimental estão apresentados nas Figuras 78, 79, 80 e 81.

Figura 78 – Comparação entre a quantidade do Cr adsorvido pelo carvão obtido através do modelo e a quantidade obtida experimentalmente.

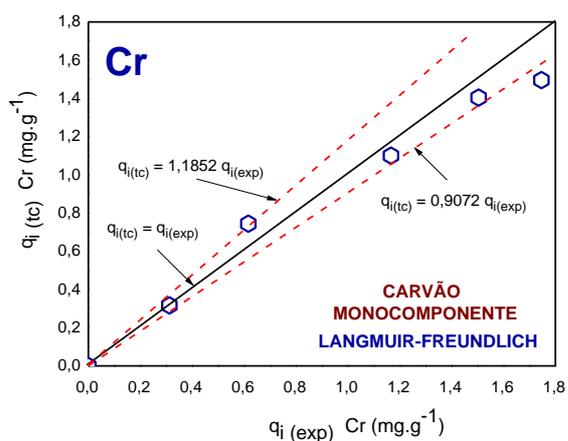
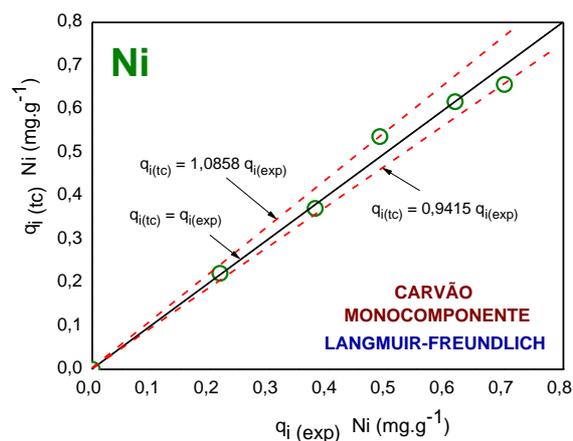


Figura 79 – Comparação entre a quantidade do Ni adsorvido pelo carvão obtido através do modelo e a quantidade obtida experimentalmente.



Fonte: A autora, 2018.

Figura 80 – Comparação entre a quantidade do Pb adsorvido pelo carvão obtido através do modelo e a quantidade obtida experimentalmente.

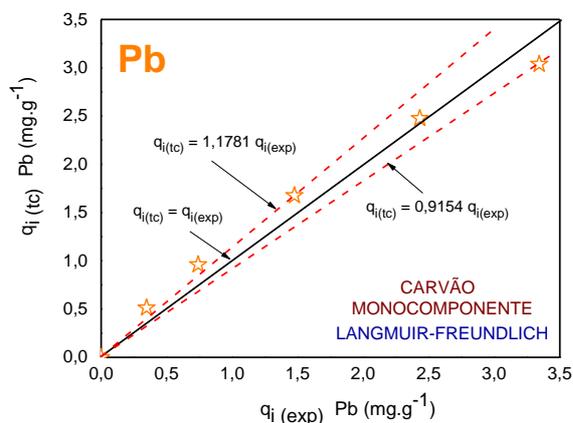
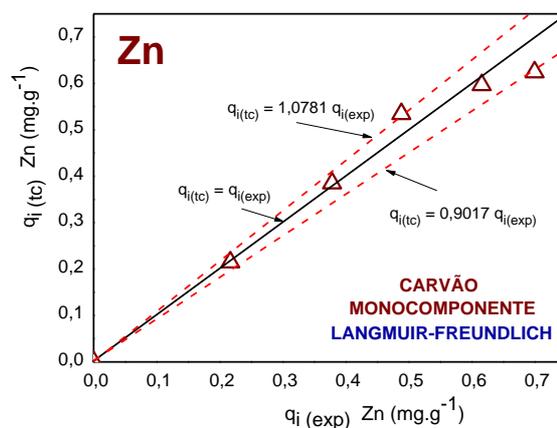


Figura 81 – Comparação entre a quantidade do Zn adsorvido pelo carvão obtido através do modelo e a quantidade obtida experimentalmente.



Fonte: A autora, 2018.

A interpretação dos dados de adsorção monocomponente também foi analisada comparando a quantidade de metal adsorvido teórico, de acordo com o modelo Langmuir-Freundlich, e a quantidade do metal adsorvido experimentalmente, ou seja, q_{tc} vs q_{exp} . As Figuras 78, 79, 80 e 81 fazem uma comparação entre a quantidade do metal adsorvido pelo carvão obtido através do modelo Langmuir-Freundlich e a quantidade adsorvida obtida experimentalmente no sistema monocomponente. Para ajudar a analisar o ajuste dos resultados, as linhas retas $q_{tc} = q_{exp}$ e para o Cr: $q_{tc} = 1,1852 q_{exp}$ e $q_{tc} = 0,9072 q_{exp}$, ou seja, uma previsão exata de 18,52% para mais e 9,28% para menos (Figura 78); para o Ni: $q_{tc} = 1,0858 q_{exp}$ e $q_{tc} = 0,9415 q_{exp}$, ou seja, uma previsão exata de 8,58% para mais e 5,85% para menos (Figura 79); para o Pb: $q_{tc} = 1,1781 q_{exp}$ e $q_{tc} = 0,9154 q_{exp}$, ou seja, uma previsão exata de 17,81% para mais e 8,46% para menos (Figura 80); para o Zn: $q_{tc} = 1,0781 q_{exp}$ e $q_{tc} = 0,9017 q_{exp}$, ou seja, uma previsão exata de 7,81% para mais e 9,83% para menos (Figura 81).

Os resultados apresentados nas Figuras 78; 79; 80 e 81 mostraram claramente que o modelo Langmuir-Freundlich previu os dados experimentais.

4.4.2 Isotermas de Adsorção Multicomponente em Carvão

Os valores das constantes das isotermas de adsorção multicomponente são mostrados na Tabela 24. Os dados de equilíbrio de adsorção multicomponente foram interpretados com o modelo de adsorção multicomponentes baseados na isoterma de Langmuir-Freundlich.

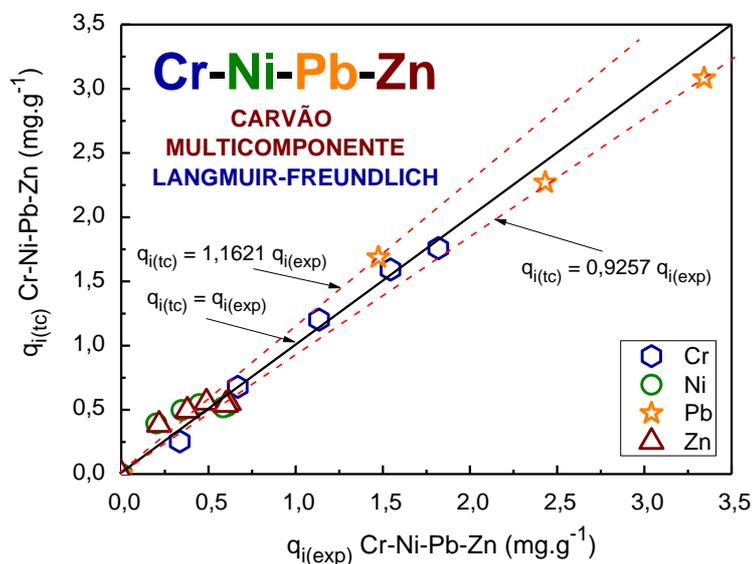
A interpretação dos dados de adsorção multicomponente (Cr, Ni, Pb e Zn) também foi analisado comparando a quantidade de metal adsorvido teórico com o modelo Langmuir-Freundlich, q_{tc} vs q_{exp} (quantidade experimental de metal adsorvido). A Figura 82 faz uma comparação entre a quantidade do metal adsorvido pelo carvão obtido através do modelo Langmuir-Freundlich e a quantidade adsorvida obtida experimentalmente no sistema multicomponente. Para ajudar a analisar o ajuste dos resultados, as linhas retas $q_{tc} = q_{exp}$; e $q_{tc} = 1,1621 q_{exp}$ e $q_{tc} = 0,9257 q_{exp}$, ou seja, uma previsão exata de 16,21% para mais e 7,43% para menos.

Tabela 24 – Valores dos parâmetros da isoterma Langmuir-Freundlich para adsorção multicomponente pelo carvão ativado; Temperatura: 25°C.

PARÂMETROS DO MODELO LANGMUIR-FREUNDLICH (MULTICOMPONENTE)					
COMPONENTE	K_{eq}	$q_{m\acute{a}x}$	R^2	n	m
Cromo (Cr)	0,31	5,24	0,9816	1,09	0,92
Níquel (Ni)	0,16	1,38	0,9929	1,43	0,70
Chumbo (Pb)	1,35	16,78	0,9966	1,25	0,80
Zinco (Zn)	0,17	1,39	0,9898	1,43	0,70

Fonte: A autora, 2018.

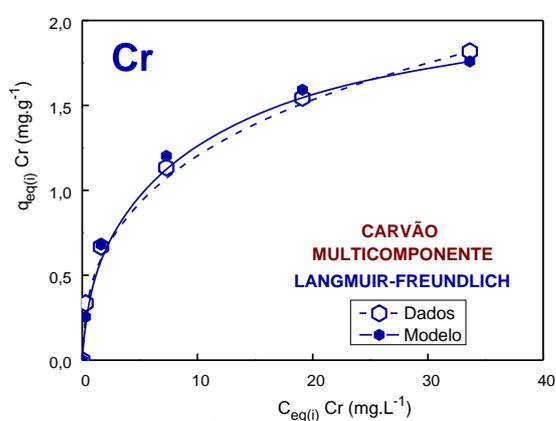
Figura 82 – Comparação entre as quantidades dos metais (Cr, Ni, Pb e Zn) adsorvidos pelo carvão, obtidos através do modelo, e as quantidades obtidas experimentalmente.



Os resultados apresentados na Figura 82 mostraram que o modelo previu bem os dados experimentais. Desta forma, os dados de equilíbrio de adsorção multicomponente do Cr, Ni, Pb e Zn, no modelo da isoterma Langmuir-Freundlich em carvão ativado, estão representados separadamente nas Figuras 83; 84; 85 e 86, respectivamente; e na Figura 87

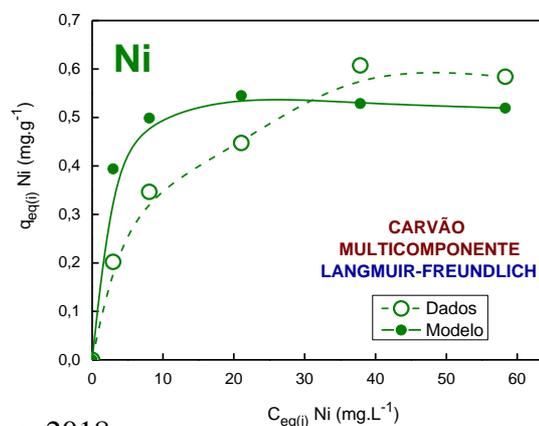
foram colocados os quatro metais. Nestas figuras, têm-se os valores experimentais e os valores teóricos do equilíbrio de adsorção multicomponente. Estas Figuras mostram que o Pb é o metal que é mais adsorvido pelo carvão ativado, no sistema multicomponente, assim como no sistema monocomponente, nessas condições de temperatura e pH da solução “sintética de bateria (Figura 87).

Figura 83 – Isoterma de adsorção multicomponente do Cr, em carvão ativado, no equilíbrio a pH=2,4.



Fonte: A

Figura 84 – Isoterma de adsorção multicomponente do Ni, em carvão ativado, no equilíbrio a pH=2,4.



autora, 2018.

Com esses valores obtidos, pode-se calcular a taxa de seletividade (S) entre dois metais a partir da equação 4.1 (PADILLA-ORTEGA *et al.*, 2013).

Na Tabela 25 encontramos os valores da taxa de seletividade entre dois metais, no sistema multicomponente. Os cálculos foram realizados utilizando os valores de $q_{m\acute{a}x}$ da Tabela 24.

Figura 85 – Isoterma de adsorção multicomponente do Pb, em carvão ativado, no equilíbrio a pH=2,4.

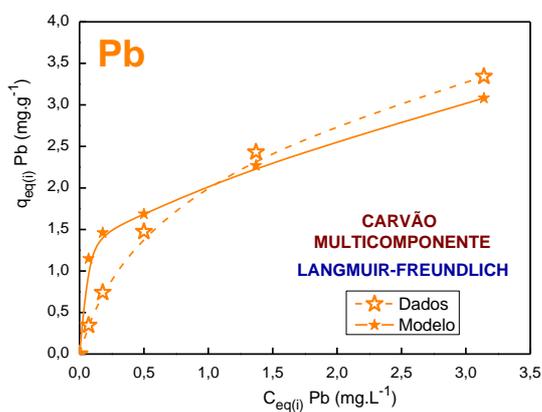
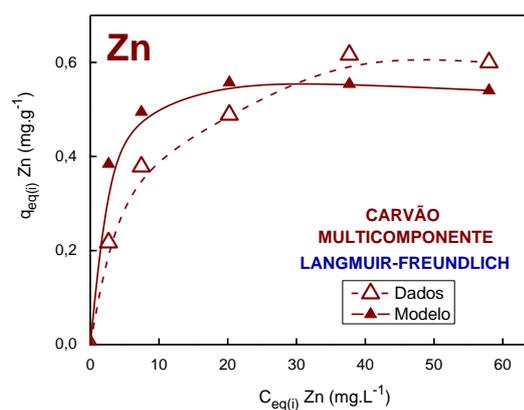
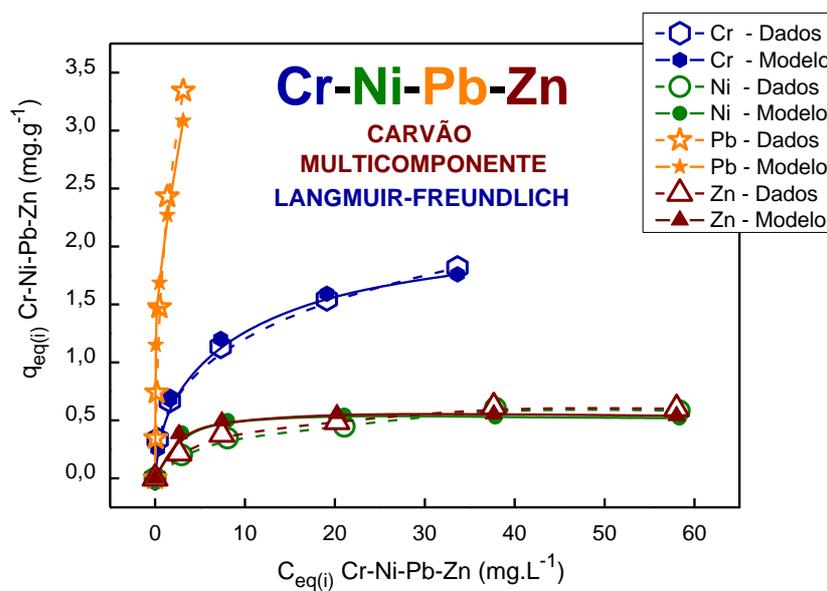


Figura 86 – Isoterma de adsorção multicomponente do Zn, em carvão ativado, no equilíbrio a pH=2,4.



Fonte: A autora, 2018.

Figura 87 – Isotermas de adsorção multicomponente do Cr, Ni, Pb e Zn, em carvão ativado, no equilíbrio a pH = 2,4.



Fonte: A autora, 2018.

Pode-se observar que o carvão ativado, adsorve o Pb 12,5 vezes mais que o Ni, por exemplo. E que o Cr é adsorvido 3,80 vezes mais que o Ni, enquanto que, o Ni e o Zn são adsorvidos pelo carvão, aproximadamente, como no sistema monocomponente, a mesma quantidade.

Tabela 25 – Taxa de seletividade (S) entre dois metais no sistema multicomponente.

MULTICOMPONENTE						
Taxa de Seletividade	Cr/Ni	Cr/Pb	Cr/Zn	Ni/Pb	Ni/Zn	Pb/Zn
S	3,80	0,31	3,77	0,08	0,99	12,07

Fonte: A autora, 2018.

Em $\text{pH} = 2,4$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, na adsorção competitiva experimental dos metais pelo carvão ativado, mudou significativamente. Pode-se citar como exemplo o Pb que no sistema monocomponente foi adsorvido 4 vezes mais que o Ni, no entanto, no sistema multicomponente o Pb foi adsorvido 12,5 vezes mais que o Ni. E, o Cr foi adsorvido 3,80 vezes mais que o Ni, pelo carvão ativado (Tabela 25). Esses resultados experimentais podem ser atribuídos as propriedades físico-químicas dos metais (Tabela 8).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nas literaturas e nos resultados obtidos, podemos destacar as seguintes conclusões:

- ❖ A argila (esmectita verde) *in natura* foi submetida a um tratamento ácido (H_2SO_4), o qual possibilitou um aumento na faixa de (17,32 – 42,87) % no volume dos poros; um aumento na faixa de (16,11 – 37,07) na superfície específica; uma redução de 51,25% no teor de cálcio e 92,80% no teor de sódio; favorecendo com isso o processo adsorptivo.
- ❖ Com base nos dados experimentais da concentração dos metais (Cr, Ni, Pb e Zn) após o equilíbrio (C_{eq}), calculou-se a quantidade de cada metal adsorvido na argila e no carvão ativado, observou-se que nas menores concentrações, a adsorção ocorreu com maior intensidade, caracterizando a afinidade entre os metais e os constituintes dos adsorventes. Conforme houve o aumento das concentrações dos metais, foi observado que houve aumento das concentrações dos mesmos na solução de equilíbrio, indicando que houve a saturação dos sítios adsorptivos existentes nos adsorventes.
- ❖ O carvão ativado, em qualquer granulometria, não adsorve os íons metálicos nos pH's $\leq 1,8$.
- ❖ O pH da solução influencia na adsorção dos metais no adsorvente (carvão ativado ou argila). Os metais, apesar de diferirem entre si em algumas propriedades, possuem em comum a afinidade com o adsorvente em relação ao pH, ou seja, pH mais elevado maior afinidade com o adsorvente. O carvão ativado e a argila funcionalizada possuem excelentes capacidades adsorptivas, em meio aquoso e $pH \geq 2,3$. Portanto, maior acidez, maior será a tendência em liberar íons H^+ para a solução, que competem com os metais pelos sítios de adsorção na superfície do adsorvente.
- ❖ Considerando as avaliações preliminares, com relação aos resultados obtidos dos processos adsorptivos dos metais pesados: cromo (Cr), níquel (Ni), chumbo (Pb) e zinco (Zn); pelo carvão ativado, foi observado que, com 10 gramas do carvão ativado em 1 L de solução “sintética” de bateria, nos pH's 2,3; 2,4 e 2,5; não ocorreu adsorção significativa de nenhum dos quatro metais em solução. Entretanto, utilizando 20 gramas do carvão ativado em 1 L de solução “sintética” de bateria, para os mesmos pH's da solução, possibilitou uma melhor

avaliação dos sistemas de adsorção. No entanto, com o aumento da massa do adsorvente para 40 g.L^{-1} ; 60 g.L^{-1} ; 80 g.L^{-1} ou 100 g.L^{-1} , nos pH's 2,3; 2,4 e 2,5 das soluções “sintéticas” de bateria, ocorreu uma diminuição na capacidade de adsorção dos metais. Admite-se que, esse fato é devido aos sítios de adsorção do carvão ativado permanecer, em sua maior parte, insaturados.

❖ Neste estudo, foram avaliados sistemas de adsorção de equilíbrio, monocomponente e multicomponente dos metais pesados Cr, Ni, Pb e Zn em solução de bateria “sintética no pH = 2,4 e $T = 25^\circ\text{C}$, usando o carvão ativado como adsorvente. Estes sistemas foram melhor interpretados com o modelo Langmuir-Freundlich.

❖ Os resultados mostraram que o Ni e o Zn, tanto no sistema monocomponente como no sistema multicomponente, a relação da quantidade de adsorção de ambos os metais não foram alterados, significativamente. A relação Ni/Zn no sistema monocomponente foi 0,98 passando para 0,99 para o sistema multicomponente. Portanto, as afinidades de ambos os metais pelo carvão ativado é muito semelhante.

❖ Entretanto, construindo um sistema de equação, utilizando os resultados da seletividade, e admitindo que a soma do $q_{\text{máx}}$ seja correspondente a 100% da capacidade adsorptiva do carvão, assim sendo, foi possível obter o porcentual de adsorção de cada metal pelo carvão ativado nos sistemas monocomponente e multicomponente. Os resultados obtidos para o sistema monocomponente foram: 29,01% do Cr; 11,80% do Ni; 47,18% do Pb e 12,01% do Zn. E, para o sistema multicomponente, foram: 21,18% do Cr; 5,39% do Ni; 67,81% do Pb e 5,62% do Zn. Ao considerar os resultados obtidos, verifica-se que a capacidade máxima de adsorção ($q_{\text{máx}}$) aumentou no sistema multicomponente para os quatro metais em estudo, em média de 358%. No entanto, proporcionalmente, e comparando em termos porcentuais, o Pb foi o único metal que aumentou em relação aos outros metais.

❖ Faz-se necessário a realização das modelagens dos sistemas para melhor discutir, avaliar e concluir os resultados das isotermas do equilíbrio e da cinética de adsorção. É importante observar que o estudo e análise do processo de adsorção multicomponente são complexos porque a adsorção é afetada por vários fatores. Assim sendo, mais estudos são necessários para avaliar os sistemas multicomponentes.

Sugestões para trabalhos futuros:

1. Montar um sistema contínuo (leito fixo) convencional composto de uma coluna com partículas do adsorvente (carvão ativado e/ou argila) para a remoção dos metais por adsorção ou troca iônica.
2. Continuar o trabalho fazendo, além da modelagem da cinética de adsorção, completar a modelagem para o sistema bicomponente e tricomponente das isothermas de equilíbrio do carvão ativado.
3. Fazer a modelagem da cinética e do equilíbrio de adsorção para a argila esmectita *funcionalizada* e comparar com os resultados obtidos com o do carvão ativado, para os sistemas monocomponente, bicomponente, tricomponente e tetra-componente.

REFERÊNCIAS

- ADEBOWALE, K.O., UNUABONAH, I.E., OLU-OWOLABI. **The effect of some operating variables on the adsorption of lead and cadmium ions on kaolinite Clay.** Journal of Hazardous Materials B134. 130–139 p. 2006.
- ADDY, M., LOSEY, B., MOHSENI, R., ZLOTNIKOV, E., VASILIEV, A. **Adsorption of heavy metal ions on mesoporous silica-modified montmorillonite containing a grafted chelate ligand.** Applied Clay Science 59–60, 115–120 p. 2012.
- ALBUQUERQUE, C.A.M. **Remoção de Contaminantes em Meio Aquoso por Leitos de Argila Expandida.** Universidade de Aveiro. 136p. 2005.
- ALVES, F.C. **Estudo dos Processos de Adsorção Utilizando Argilas Como Adsorventes Para Remoção do Corante Verde Malaquita.** Dissertação de Mestrado. Lavras – MG. 107 p. 2013.
- AMARAL, R.L., CÂMARA, J.G.A., SILVA, D.D.C., ABREU, C.A.M., MOTTA SOBRINHO, M.A. **Estudo Cinético e de Equilíbrio da Adsorção de Benzeno em Argilas Organofílicas.** 2º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente. Bento Gonçalves – RS, Brasil, 28-30 de Abril de 2010.
- ANIRUDHAN, T.S., BRINGLE, C.D., RADHAKRISHNAN, P.G. **Heavy metal interactions with phosphatic clay: Kinetic and equilibrium studies.** Chemical Engineering Journal. 200–202. 149–157 p. 2012.
- BALDUINO, A.P.Z. **Estudo da Caracterização e composição de argilas de uso cosmético.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Goiás – Regional Jataí. 76 p. 2016.
- BASSETT, J.; DENNEY, R.C.; JEFFERY, G.H.; MENDHAM, J. **VOGEL. Análise Inorgânica Quantitativa.** Ed. Guanabara Dois S.A., Rio de Janeiro – RJ. 690 p. 1981.
- BATISTA, B. **Introdução da história da bateria automotiva do Brasil.** *Revista Chumbo Brasil*, n. 4, Ed. Especial, dez. 2012.
- BENAION, S.S., BALANI, V.A.S. **“Seminário de Eletrônica e Instrumentação: Bateria Chumbo Ácido”.** Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena – EEL, USP. São Paulo. 2010.
- BERTAGNOLLI, C., KLEINÜBING, S.J., SILVA, M.G.C. **Preparation and characterization of a Brazilian bentonite clay for removal of copper in porous beds.** Applied Clay Science. 53. 73–79 p. 2011.
- BEZERRA, P.S.S., Takiyama, L.R., Bezerra, C.W.B. **Complexação de Íons de Metais por Matéria Orgânica Dissolvida: Modelagem e Aplicação em Sistemas Reais.** Acta Amazonica. Vol.39(3) 639-648. 2009.

BHATTACHARYYA, K.G., GUPTA, S.S. **Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review.** *Advances in Colloid and Interface Science.* 140. 114–131 p. 2008.

BOCCHI, N., FERRACIN, L.C., BIAGGIO, S.R. **Pilhas e Baterias: Funcionamento e Impacto Ambiental.** *Química Nova na Escola.* nº11. Maio 2000.

BRAGA, M. **Adsorção de Surfactantes na Interface Sólido-Líquido.** QP 433 - Físico-Química de Surfactantes e Polímeros em Solução. Nov. 2001.

CAETANO, N.S.A., CUSTÓDIO, F.H.M., GIMENES, R.D., FRANCO, G.N., LOPES, C. **Reciclagem de Baterias de Chumbo Ácido – Sua Importância em Nosso Cotidiano.** III Encontro Científico e Simpósio de Educação Unisalesiano. Lins, 17 – 21 de outubro de 2011.

CARNEIRO, R. L., MOLINA, J. H. A., ANTONIASSI, B., MAGDALENA, A. G., PINTO, E.M. **Aspectos essenciais das Baterias Chumbo-Ácido e Princípios Físico-Químicos e Termodinâmicos do seu Funcionamento.** *Rev. Virtual Quim.*, 9 (3), 889-911, 2017.

CARVALHO, M.N. **Processo de Remoção de Compostos BTEX e Fenol por Adsorção Multicomponente em Argilas Organicamente Modificadas.** Tese de Doutorado. UFPE, Recife. 148 p. 2011.

CASTRO, B.H.R., BARROS, D.C., VEIGA, S.G. **Baterias automotivas: panorama da indústria no Brasil, as novas tecnologias e como os veículos elétricos podem transformar o mercado global.** *BNDES Setorial* 37, p. 443-496, 2013.

CHAGAS, M.W.P. **Novas Tecnologias para Avaliação de Baterias.** Dissertação de Mestrado. Curitiba. 97 p. 2007.

CHIANG, Y.W., GHYSELBRECHT, K., SANTOS, R.M., MARTENS, J. A., SWENNEN, R., CAPPUYNS, V., MEESSCHAERT, B. **Adsorption of multi-heavy metals onto water treatment residuals: Sorption capacities and applications.** *Chemical Engineering Journal.* 200–202. 405–415 p. 2012.

CHIANG, Y.W., GHYSELBRECHT, K., SANTOS, R.M., MARTENS, J. A., SWENNEN, R., CAPPUYNS, V., MEESSCHAERT, B. **Adsorption of multi-heavy metals onto water treatment residuals: Sorption capacities and applications.** *Chemical Engineering Journal.* 200–202. 405–415 p. 2012.

COGO, J.M. **Caracterização e Funcionalização de Argila Esmectita de Alteração Basáltica e Utilização na Remoção de Corantes com Processo de Adsorção: Estudo da Cinética e Equilíbrio do Processo.** Dissertação de Mestrado. Cuiabá. 97 p. 2011.

CULTRI, C.N., MANFRINATO, J.W.S., HAMADA, J., WIENS, I.K. **A Gestão de Resíduos no Contexto de Sistema de Gestão Ambiental com Certificação NBR 14001: Um Estudo de Caso em uma Indústria de Baterias.** 2006.

DA SILVA, R.F., DE LIMA, E.S., MEDEIROS, LIMA, E.A.M., MOTA FILHO, F.O. MORAES, A.S. **Geoquímica Ambiental no Estudo da Qualidade de Águas Superficiais,**

Município de Belo Jardim – PE. XIII Cong. Bras. de Geoquímica. III Simpósio de Geoquímica dos Países do MERCOSUL. Gramado – RS – Brasil. 9-14 de Outubro de 2011.

DAL BOSCO, S. M., Jimenez, R. S., Carvalho, W.A. **Aplicação da zeólita natural escolecita na remoção de metais pesados de efluentes industriais: competição entre os cátions e processo de dessorção.** Ecl. Quím., São Paulo, 29(1): 47-56, 2004.

DAWODU, F.A., AKPOMIE, K.G. **Simultaneous adsorption of Ni(II) and Mn(II) ions from aqueous solution onto a Nigerian kaolinite Clay.** J. Materres technol.; 3(2):129–141 p. 2014.

DEOLIN, M.H.S., FAGNANI, H.M.C., ARROYO, P.A., BARROS, M.A.S.D. **Obtenção do Ponto de Carga Zero de Materiais Adsorventes.** VIII EPCC – Encontro Internacional de Produção Científica Cesumar UNICESUMAR – Centro Universitário Cesumar. Editora CESUMAR. Maringá – Paraná. Brasil. 1- 4 p. 2013.

DING, D., LEI, Z., YANG, Y. ZHANG, Z. **Efficiency of transition metal modified akadama clay on cesium removal from aqueous solutions.** Chemical Engineering Journal. 236. 17–28 p. 2014.

DOS SANTOS, C.P.F., MELO, D.M.A., MELO, M.A.F., SOBRINHO, E.V. **Caracterização e Usos de Argilas Bentonitas e Vermiculitas para Adsorção de Cobre (II) em Solução.** Cerâmica 48 (308) Out/Nov/Dez 2002.

DUARTE-NETO, J.F., CARTAXO, J.M., NEVES, G.A., MENEZES, R.R. **Processo de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão.** Revista eletrônica de Materiais e Processos, v.9, nº 1. 51-59 p. 2014.

ETA – 009. **Bateria de Acumulador Chumbo-Ácido Estacionário.** Niteroi-RJ. 2010.

EVERETT, D.H. **Application of thermodynamics to interfacial phenomena.** Pure & Appl. Chem., University of Bristol, U.K. Vol. 59, No. 1 , 45-52 p., 1987.

FAUR-BRASQUET, C., REDDAD, Z., KADIRVELU, K., LE CLOIREC, P. **Modeling the adsorption of metal ions (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+}) onto ACCs using surface complexatio models.** Applied Surface Science. Vol.196. 356-365 p. 2002.

FERNANDES, I.D., FERRET, L.S., TARAZONA, M.R.M. **Caracterização Detalhada de Material de Referência Certificado de Carvão Brasileiro.** Quim. Nova, Vol. 36, No. 6, 859-864 p. 2013.

FOLETTI, E.L.; MORGADO, A.F.; HOTZA, D.; PORTO, L.M. **Estudo do efeito do ataque ácido em uma argila esmectita Argentina através de difração de Raios-X e Espectrometria de Infravermelho.** 44º Congresso Brasileiro de Cerâmica. São Paulo-SP. 2000.

GAMBA, G., ROTA, R., STORTI, G., CARRA S., MORBIDELLI, M. **Absorbed solution theory models for multicomponent adsorption equilibria.** AIChE Journal. Vol. 35, Issue 6. June. 959-966 p. 1989.

GONZÁLEZ, A.G., POKROVSKY, O.S. **Metal adsorption on mosses: Toward a universal adsorption model.** Journal of Colloid and Interface Science. 415. 169–178 p. 2014.

GUERRA, D.L., AIROLDI, C., LEMOS, V.P., ANGÉLICA, R.S., VIANA, R.R. **Aplicação de Al-PILC na Adsorção de Cu^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+} Utilizando Modelos Físico-Químicos de Adsorção.** Ecl. Quím., São Paulo, 32(3): 51-60, 2007.

GUILARDUCI, V.V.S., MESQUITA, J.P., MARTELLI, P.B., GORGULHO, H.F. **Adsorção de Fenol sobre Carvão Ativado em Meio Alcalino.** Quim. Nova, Vol.29, nº6 1226-1232p. 2006.

HERNANDEZ-MONTOYA, V., PÉREZ-CRUZ, M.A., MENDOZA-CASTILLO, D.I., MORENO-VIRGEN, M.R., BONILLA-PETRICIOLET, A. **Competitive adsorption of dyes and heavy metals on zeolitic structures.** Journal of Environmental Management 116, 213-221, 2013.

HILDEBRANDO, E.A., SILVA-VALENZUELA, M.G., NEVES, R.F, VALENZUELA-DIAZ, F.R. **Síntese e Caracterização de Argila Esmectita Zn-estevensita.** Cerâmica 60. 273-278 p. 2014.

HOSSAIN, M.A., NGO, H.H., GUO, W.S., NGHIEM, L.D., HAI, F.I., VIGNESWARAN, S., NGUYEN, T.V. **Competitive adsorption of metals on cabbage waste from multi-metal Solutions.** Bioresource Technology. 160. 79–88 p. 2014.

HUA, M., ZHANG, S., PAN, B., ZHANG, W., LV, L., ZHANG, Q. **Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review.** Journal of Hazardous Materials. 211– 212. 317– 331 p. 2012.

JIMENEZ, R.S., Dal Bosco, S.M., Carvalho, W.A. **Remoção de Metais Pesados de Efluentes Aquosos pela Zeólita Natural Escolécita – Influência da Temperatura e do pH na Adsorção em Sistemas Monoelementares.** Quím. Nova, Vol. 27, Nº 5, 734-738, 2004.

KARASINSKI, C.A., DIAS, E.S., ROCHA, J.E. **Guia Para Aplicação e Manutenção de Banco de Baterias.** Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná. Curitiba. 2003.

LI, L., LIU, F., JING, X., LING, P., LI, A. **Displacement Mechanism of Binary Competitive Adsorption for Aqueous Divalent Metal Ions Onto a Novel IDA-Chelating Resin: Isotherm and Kinetic Modeling.** Water Research 45. 1177 – 1188. 2011.

LI, Q., CHAI, L., WANG, Q., YANG, Z. YAN, H. YUNYAN, W. **Fast Esterification of Spent Grain for Enhanced Heavy Metal Ions Adsorption.** Bioresource Technology. 101. 3796-3799, 2010.

LIU, X., LEE, D. **Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewaters.** Bioresource Technology. 160. 24–31 p. 2014.

LOPES, C. W., BERTELLA, F. , PERGHER, S. B. C., FINGER, P. H., DALLAGO, R. M.,PENHA, F. G. **Síntese e Caracterização de Carvões Ativados Derivados do Sabugo de Milho.** Perspectiva, Erechim. v.37, n.139, 27-35 p. Setembro, 2013.

LUNA, F.J., SCHUCHARDT, U. **Argilas Pilarizadas – Uma Introdução**. Química Nova, 22(1). 104-109 p. 1999.

LUO, S., LI, X., CHEN, L., CHEN, J., WAN, Y., LIU, C. **Layer-by-layer strategy for adsorption capacity fattening of endophytic bacterial biomass for highly effective removal of heavy metals**. Chemical Engineering Journal. 239. 312–321 p. 2014.

MALISKA, A.M. **Microscopia Eletrônica de Varredura**. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. 98 p. 2015.

MANSUR, H. S. **Técnicas de Caracterização de Materiais**. Disponível em: <HTTP://www.biomaterial.com.br/capitulo7part01.pdf>. Acesso em: 09 maio 2017.

MARIANI, F.Q., VILLALBA, J.C., ANAISSI, F.J. **Caracterização Estrutural de Argilas Utilizando DRX com Luz Síncrotron, MEV, FTIR e TG-DTG-DTA**. Orbital: The Electronic Journal of Chemistry. Vol.5 nº 4. October-December 2013.

MARQUES, S.C.R. **Remoção de poluentes em solução aquosa por carvões activados**. Dissertação Mestrado, Departamento de Química e Bioquímica. Universidade de Lisboa. 127p. 2011.

MEDINA, H.V. **Reciclagem de Automóveis: Estratégias, Práticas e Perspectivas**. CETEM. Rio de Janeiro, Dez. 2003.

MIHALY-COZMUTA, L., MIHALY-COZMUTA, A., PETER, A., NICULA, C., TUTU, H., SILIPAS, D., INDREA, E. **Adsorption of heavy metal cations by Na-clinoptilolite: Equilibrium and selectivity studies**. Journal of Environmental Management. 137. 69-80 p. 2014.

MOREIRA, D.R. **Desenvolvimento de Adsorventes Naturais Para Tratamento De Efluentes de Galvanoplastia**. Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 79 p. Março, 2010.

MOREIRA, S.A., OLIVEIRA, A.G., SOUSA, F.W., NASCIMENTO, R.F., BRITO, E.S. **Utilização de Bagaço de Caju como Bioadsorvente na Remoção de Metais Pesados de Efluente Industrial**. II Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica. João Pessoa – PB – 2007.

MOURA, J.F.C. **Caracterização de Baterias Automotivas para uso Solar Fotovoltaico**. Dissertação de Mestrado. Porto Alegre. 103p. 1996.

MURANAKA, C.T. **Combinação de Adsorção por Carvão Ativado com Processo Oxidativo Avançado (POA) para Tratamento de Efluentes Contendo Fenol**. Teses de Doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – SP. 166 p. 2010.

MUTUTUVARI, T.M., TRAN, C.D. **Synergistic adsorption of heavy metal ions and organic pollutants by supramolecular polysaccharide composite materials from cellulose, chitosan and crown ether**. Journal of Hazardous Materials. 264. 449– 459 p. 2014.

MYERS, A.L. & PRAUSNITZ, J.M. **Thermodynamics of Mixed-Gas Adsorption.** AIChE Journal, 11, University of California, Berkeley, CAJ. No. 1, 121-7 p. 1965.

NAMOR, A.F.D., EL GAMOUZ, A., FRANGIE, S., MARTINEZ, V., VALIENTE, L., WEBB, O.A. **Turning the volume down on heavy metals using tuned diatomite. A review of diatomite and modified diatomite for the extraction of heavy metals from water.** Journal of Hazardous Materials. 241– 242. 14-31 p. 2012.

NASCIMENTO, R.F., LIMA, A.C.A., VIDAL, C.B., MELO, D.Q., RAULINO, G.S.C. **Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais.** Fortaleza – CE, 258 p. 2014.

OLIVEIRA, L.F.C., Lemke-de-Castro, M.L., Rodrigues, C. Borges, J.D. **Isotermas de sorção de metais pesados em solos do cerrado de Goiás.** Rev. Bras. Eng. Agrícola e Ambiental. Campina Grande, PB, UAEA/UFCG. v.14, n.7, p.776-782, 2010.

OLIVEIRA, V.V. **“Novos Adsorventes Derivados de Sílica Gel Modificada Com Aminas e Glutaraldeído”.** Dissertação do Mestrado. UFPB. João Pessoa – PB. 90 p. 2008.

OLU-OWOLABI, B.I., UNUABONAH, E.I. **Kinetic and thermodynamics of the removal of Zn²⁺ and Cu²⁺ from aqueous solution by sulphate and phosphate-modified Bentonite Clay.** Journal of Hazardous Materials. 184. 731–738 p. 2010.

PADILLA-ORTEGA, E., LEYVA-RAMOS, R., FLORES-CANO, J.V. **Binary Adsorption of Heavy Metals from Aqueous Solution Onto Natural Clays.** Chemical Engineering Journal. 225. 535-546 p. 2013.

PENA, E.Q., VIEIRA, C.B., SILVA, C.A., SESHADRI, V., ARAÚJO, F.G.S. **Caracterização dos Parâmetros de Porosidade de Concentrados de Minérios de Ferro Pelo Método de Adsorção de Nitrogênio.** Tecnologia em Metalurgia e Materiais, São Paulo, v.4, n.4, 53-57 p. Abr.-Jun. 2008.

PERGHER, S.B.C., CAOVIALLA, M., DETONI, C. **Remoção de Cu²⁺ de Soluções Aquosas em Zeolita NaX. Efeito da Granulometria.** Quím. Nova, Vol.28, Nº 3, 397- 401p. 2005.

PIRES, K.A.D., LACERDA, N.M., PANIAGUA, C.E.S., AMORIM, E. **Estudo das Capacidades de Adsorção dos Metais Pesados Cd, Cu, Cr e Pb Sobre Adsorventes Naturais (Moringa Oleifera e Argila) – Efeito da Massa do Adsorvente, do Tempo de Contato e Sinergia.** IX Encontro Interno & XIII Seminário de Iniciação Científica. Uberlândia – MG, 2009.

RADKE, C.J., PRAUSNITZ, J.M. **Thermodynamics of multi-solute adsorption from dilute liquid solutions.** AIChE Journal. Vol.18. Issue 4. July. 761-768 p. 1972.

RAMOS, P. H., GUERREIRO, M.C., RESENDE, E.C., GONÇALVES, M. **Produção e Caracterização de Carvão Ativado Produzindo a Partir do Defeito Preto, Verde, Ardido (PVA) do Café.** Quim. Nova, Vol. 32, No. 5, 1139-1143 p. 2009.

REGALBUTO, J.R., ROBLES, J. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation.** University of Illinois: Chicago, 2004.

RODRIGUES, R.F., TREVENZOLI, R.L., SANTOS, L.R.G., LEÃO, V. A., BOTARO, V.R. **Adsorção de Metais Pesados em Serragem de Madeira Tratada com Ácido Cítrico.** Engenharia Sanitária e Ambiental. Vol.11, Nº 1. 21-26 p. jan/mar 2006.

ROSSETTO, E., BERARDIN, R., PENHA, F. G., PERGHER, S.B.C. **Caracterização de Argilas Bentonitas e Diatomitas e sua Aplicação como Adsorventes.** Quim. Nova, Vol. 32, No. 8, 2064-2067, 2009.

RUTHVEN, D.M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes.** John Wiley & Sons. USA. 433 p. 1984.

SANTANA, M.F.S., KATAKAWA, M.E., TANNOUS, K., LIMA, A.K.V.O., GASPARETTOS, C.A. **Área Superficial e Porosidade da Fibra Alimentar do Albedo de Laranja.** Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais. Campina Grande – PB. V.14, nº 3, 261-273p. 2012.

SANTOS, L. J. C., BERRIER, J., GRIMALDI, M., CASTRO, S. S. **Utilização do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Para o Reconhecimento de Revestimentos Argilosos.** Editora UFPR. Boletim Paranaense de Geociências, n. 53, p. 35-43, 2003.

SDIRI, A., HIGASHI, T., HATTA, T., JAMOSSI, F., TASE, N. **Evaluating the adsorptive capacity of montmorillonitic and calcareous clays on the removal of several heavy metals in aqueous systems.** Chemical Engineering Journal. 172 . 37– 46 p. 2011.

SILVA, F.M.N., PATRÍCIO, A.C.L., CUNHA, R.S.S., RODRIGUES, M.G.F. **Estudo Comparativo entre a Argila Organofílica Chocolate “A” e Carvão Ativado na Adsorção de Solventes Orgânicos.** X Encontro Brasileiro de Adsorção – EBA 10, Guarujá – SP, 27-30 de Abril de 2014.

SILVA, F.R.A., AMARAL, S.P. **Avaliação de processos de adsorção de metais pesados: Um estudo experimental com propostas de utilização de subprodutos.** III CNEG – Niterói, RJ, Brasil, 17, 18 e 19 de agosto de 2006.

SILVA, L.A., CARVALHO, L. S., LOPES, W. A., PEREIRA, P. A. P., ANDRADE, J.B. **Solubilidade e Reatividade de Gases.** Quim. Nova, Vol. 40, No. 7, 824-832, 2017.

SILVA, M.F.H., HORA, P.H.A., TAVARES, M.R.S., VIEIRA, M.R. **Estudo Sobre a Remoção de Metais Poluentes Através de Argila Natural e Carvão Ativado.** IV Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte e Nordeste de Educação Tecnológica. Belém – PA. 2009.

SILVA, M.L.P., RODRIGUES, M.G.F., SILVA, M.G.C. **Remoção de Cádmiio a partir da Argila de Toritama (Estado de Pernambuco) Ativada Termicamente em Sistema de Banho Finito.** Cerâmica 55. 11-17 p. 2009.

SILVA, T., BARBOSA, C., GAMA, B., NASCIMENTO, G., DUARTE, M. **Agregação de valor à resíduo agroindustrial: remoção de fenol utilizando adsorvente preparado a partir de casca de amendoim.** Revista Matéria, Suplemento, 2018.

SING, K.S.W., EVERETT, D.H., HAUL, R.A.W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R.A., ROUQUEROL, J. & SIEMIENIEWSKA, T. **“Reporting Physisorption Data for Gas Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity”**. Pure & Appl. Chem., Vol.57. 603 p. 1985.

SOUSA, F.W. **Adsorção de Metais Tóxicos em Efluente Aquoso Usando Pó da Casca de Coco Verde Tratado**. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza. 2007.

SOUSA, M.F.B., DALLAN, E.J., BERTAZZOLI, R. **Obtenção de um Material Adsorvente para Íons de Metais Pesados, Através da Eletropolimerização de 2-Mercaptobenzimidazol à Superfície de Carbono Vítreo Reticulado**. Química Nova, 23 (3). 2000.

TARLEY C.R.T., ARRUDA, M.A.Z. **Adsorventes Naturais: Potencialidades e Aplicações da Esponja Natural (Luffa Cylindrica) na Remoção de Chumbo em Efluentes de Laboratório**. Revista Analytica. nº4. Maio, 2003.

TAVARES, T.M., CARVALHO, F.M. **Avaliação de Exposição de Populações Humanas a metais Pesados no Ambiente: Exemplos do Recôncavo Baiano**. Química Nova. 15(2). 1992.

TEIXEIRA-NETO, E., TEIXEIRA-NETO, A.A. **Modificação Química de Argilas: Desafios Científicos e Tecnológicos Para Obtenção de Novos Produtos Com Maior Valor Agregado**. Quim. Nova, vol.32, nº 3, 809-817 p. 2009.

TOLEZANO, J.L. **Baterias Chumbo-Ácido, Para Veículos Automotores**. Complemento de Regra de Certificação. Doc. 1001-CRC-007, 2018.

TOVAR-GÓMEZ, R., RIVERA-RAMÍREZ, D.A., HERNÁNDEZ-MONTOYA, V., BONILLA-PETRICIOLET, A., DURÁN-VALLE, C.J., MONTES-MORÁN, M.A. **Synergic Adsorption in the simultaneous Removal of Acid Blue 25 and Heavy Metals from Water Using a Ca(PO₃)₂ – modified Carbon**. Journal of Hazardous Materials. 2012.

UNUABONAH, E.I., OLU-OWOLABI, B.I., FASUYI, E.I., ADEBOWALE, K.O. **Modeling of fixed-bed column studies for the adsorption of cadmium onto novel polymer–clay composite adsorbent**. Journal of Hazardous Materials. 179. 415–423 p. 2010.

UNUABONAH, E.I., OLU-OWOLABI, B.I., OKORO, D., ADEBOWALE, K.O. **Comparison of two-stage sorption design models for the removal of lead ions by polyvinyl-modified Kaolinite Clay**. Journal of Hazardous Materials. 171. 215–221 p. 2009.

VALENCIA, C.A.V. **Adsorção em Carvão Ativado e Outros Materiais**. Certificado Digital N°0511121/CA. Cap. 3. PUC-RIO. 2007.

WILMAN, A., CABRERA-LAFAURIE, A., FÉLIX R., ROMÁN, B., ARTURO, J., HERNÁNDEZ-MALDONADO. **Removal of salicylic acid and carbamazepine from aqueous solution with Y-zeolites modified with extraframework transition metal and surfactant cations: Equilibrium and fixed-bed adsorption**. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2. 899–906 p. 2014.

ZUIM, D.R. **Estudo da Adsorção de Componentes do Aroma de Café (Benzaldeído e Ácido Acético) Perdidos Durante o Processo de Produção do Café Solúvel.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 154 p. 2010.