

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO BACHARELADO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**MARIA FERNANDA DE CAMPOS FRANÇA
REGIS ARI DE GEUS**

**APLICAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO PARA REMOÇÃO DE
CHUMBO**

**PONTA GROSSA
2017**

**MARIA FERNANDA DE CAMPOS FRANÇA
REGIS ARI DE GEUS**

**APLICAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO PARA REMOÇÃO DE
CHUMBO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel, do Departamento de Engenharia Química, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientadora: Prof. Dr. Giane Gonçalves Lenzi

**PONTA GROSSA
2017**



TERMO DE APROVAÇÃO

Aplicação do Processo de Adsorção para Remoção de Chumbo

por

Maria Fernanda de Campos França

Regis Ari de Geus

Monografia apresentada no dia 02 de Junho de 2017 ao Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Ponta Grossa. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho (aprovado, aprovado com restrições ou reprovado).

Prof. Dr. Mauricio Ribeiro
(UEPG)

Prof. Vinicius Luiz de Carvalho
(UTFPR)

Profa. Dra. Giane Gonçalves Lenzi
(UTFPR)
Orientador

Profa. Dra. Juliana de Paula Martins
Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia Química

AGRADECIMENTOS

Á orientadora Prof^a Dr.^a Giane Gonçalves Lenzi, pela paciência e ajuda durante o presente trabalho.

Aos membros da banca pela disponibilidade.

RESUMO

FRANÇA, Maria Fernanda Campos; GEUS, Regis Ari. Aplicação do Processo de Adsorção para Remoção de Chumbo. 2017. 49 f. Trabalho de Conclusão de Curso de Bacharelado em Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2017.

O presente trabalho propõe o estudo da capacidade de adsorção de chumbo em solução aquosa com concentração inicial de 50 mg.L^{-1} pelo resíduo papel melamínico em comparação com a argila bentonita, já conhecida por ser um eficiente adsorvente deste contaminante. O estudo apresenta-se desde a preparação das amostras por lavagem e tratamento térmico até o estudo cinético. Os resultados evidenciam a influência do pH da solução de chumbo, da temperatura de calcinação e da massa de adsorvente utilizado. Os resultados obtidos indicam como condições ótimas de operação, pH 5, temperatura de calcinação de 500°C e massa de 0,1 g de adsorvente. Os dados obtidos para bentonita se adequam ao modelo cinético de Pseudo-segunda ordem, com uma capacidade de adsorção de $42,21 \text{ mg.g}^{-1}$. O papel melamínico se evidenciou um adsorvente ineficiente da maneira como foi preparado e para os parâmetros estudados.

Palavras-chave: Adsorção, Chumbo, Papel Melamínico, Bentonita.

ABSTRACT

FRANÇA, Maria Fernanda Campos; GEUS, Regis Ari. Aplicação do Processo de Adsorção para Remoção de Chumbo. 2017. 49 f. Trabalho de Conclusão de Curso de Bacharelado em Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2017.

The present work proposes the study of the adsorption capacity of lead in aqueous solution with initial concentration of 50 mgL^{-1} through melanine paper residue compared to bentonite clay, already known by being an efficient adsorbent of this contaminant. The study presents from sample preparation by washing and thermal treatment until the kinetic study. The results evidenced the influence of the pH of the lead solution, the calcination temperature and the adsorbent mass used. The obtained results indicate as optimum conditions of operation pH 5, calcination temperature of 500°C and mass of 0,1g of adsorbent. The obtained data are adequate to the kinetic model of Pseudo-second order, with an adsorption capacity to $42,21 \text{ mgg}^{-1}$. The melanine paper showed an inefficient adsorbent in the way it was prepared and for chosen parameters.

Keywords: Adsorption, Lead, Melanine Paper, Bentonite.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Papel melamínico proveniente da indústria madeireira.....	31
Figura 2 - Papel melamínico, triturado, lavado e seco	31
Figura 3 - Argila bentonita, (A) sem calcinação, (B) calcinada a 500°C, (C) calcinada a 700°C (D) calcinada a 900°C.....	32
<i>Figura 4 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a argila bentonita, (A) sem calcinação, (B) calcinada a 500°C, (C) calcinada a 700°C (D) calcinada a 900°C</i>	<i>33</i>
<i>Figura 5 - Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para a argila bentonita sem calcinação</i>	<i>33</i>
<i>Figura 6 - Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para a argila bentonita calcinada a 500°C</i>	<i>34</i>
<i>Figura 7 - Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para a argila bentonita calcinada a 700°C</i>	<i>34</i>
<i>Figura 8 - Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para a argila bentonita calcinada a 900°C</i>	<i>34</i>

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Processo de aquecimento no tratamento térmico de calcinação a 500°C da argila bentonita.....	27
Gráfico 2 - Processo de aquecimento no tratamento térmico de calcinação a 700°C da argila bentonita.....	28
Gráfico 3 - Processo de aquecimento no tratamento térmico de calcinação a 900°C da argila bentonita.....	28
Gráfico 4 - Efeito da temperatura de calcinação da argila bentonita em pH 2 (Ci Pb ²⁺ : 50mgL ⁻¹ ; adsorvente: 1g; 160 rpm)	35
Gráfico 5 - Efeito da temperatura de calcinação da argila bentonita em pH 5 (Ci Pb ²⁺ : 50mgL ⁻¹ ; adsorvente: 1g; 160 rpm)	36
Gráfico 6 - Efeito do pH na adsorção de Pb ²⁺ por Papel Melamínico (Ci Pb ²⁺ : 50mgL ⁻¹ ; adsorvente: 1g; 160 rpm).....	37
<i>Gráfico 7 - Efeito da variação de massa na adsorção de Pb²⁺ por Papel Melamínico (Ci Pb²⁺: 50mgL⁻¹; pH 6; 160 rpm).....</i>	<i>38</i>
Gráfico 8 - Efeito da velocidade de agitação na adsorção de Pb ²⁺ por argila bentonita calcinada a 500°C (Ci Pb ²⁺ : 50mgL ⁻¹ ; adsorvente: 1g; ph 5).....	39
Gráfico 9 - Efeito da variação de massa na adsorção de Pb ²⁺ por argila bentonita calcinada a 500°C (Ci Pb ²⁺ : 50mgL ⁻¹ ; pH 5; 120 rpm).....	40
Gráfico 10 – Efeito do tempo na adsorção de Pb ²⁺ por argila bentonita calcinada a 500°C (Ci Pb ²⁺ : 50mgL ⁻¹ ; adsorvente: 0.1g; 120 rpm, pH 5)	41
Gráfico 11 - Modelos cinéticos: (A) pseudo-primeira ordem, (B) pseudo-segunda ordem, (C) Elovicj, (D) difusão intrapartícula para adsorção de Pb ²⁺ por argila bentonita calcinada a 500°C.....	41

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. OBJETIVOS	12
2.1. GERAL	12
2.2. ESPECÍFICOS	12
3. REFERENCIAL TEÓRICO	13
3.1. CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA POR METAIS PESADOS.....	13
3.2. CHUMBO	15
3.3. ADSORÇÃO.....	15
3.4. ADSORVENTES	17
3.4.1. Bentonita	18
3.5. CALCINAÇÃO	18
3.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	19
3.7. ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS).....	19
3.8. ESTUDO DE CINÉTICO PARA O PROCESSO DE ADSORÇÃO	19
3.8.1. Estudo cinético	19
3.8.1.1. Modelo de pseudo-primeira ordem.....	20
3.8.1.2. Modelo de pseudo-segunda ordem.....	21
3.8.1.3. Modelo de Elovich	22
3.8.1.4. Modelo de difusão intrapartícula	22
3.9. PAPEL MELAMÍNICO	23
4. MATERIAIS E MÉTODOS	26
4.1. MATERIAIS	26
4.2. MÉTODOS	26
4.2.1. Preparo do Resíduo Papel Melamínico	27
4.2.2. Tratamento Térmico de Calcinação da Argila Bentonita	27
4.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) para Caracterização da Argila Bentonita	28
4.2.4. Avaliação do Processo de Adsorção	29
4.2.4.1. Influência do pH	29
4.2.4.2. Influência da velocidade de agitação.....	29
4.2.4.3. Influência da massa de adsorvente	30
4.2.5. Estudo Cinético	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1. PREPARO DO RESÍDUO PAPEL MELAMÍNICO	31
5.2. TRATAMENTO TÉRMICO DE CALCINAÇÃO DA ARGILA BENTONITA.....	32

5.3. MEV E EDS PARA A ARGILA BENTONITA	32
5.4. AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO	35
5.4.1. Influência do pH	35
5.4.2. Influência da Velocidade de Agitação.....	38
5.4.3. Influência da Massa de Adsorvente	39
5.5. ESTUDO CINÉTICO	40
6. CONCLUSÃO	44
REFERÊNCIAS.....	45

1. INTRODUÇÃO

O papel melamínico, composto basicamente por papel e resina melanina-formaldeído, é um dos resíduos oriundos do revestimento e acabamento final da produção de painéis de madeira. Com a modernização do setor moveleiro e o aumento da demanda é necessária uma maior produção, isto se justifica pelo fato de ser um material mais leve, de fácil manuseio, montagem e principalmente pela viabilidade econômica superior em relação à madeira maciça. Dentre os tipos de painéis revestidos que vem sendo utilizados para esta substituição em móveis como mesas, guarda-roupas, racks, entre outros estão o MDP (Medium Density Particleboard), o MDF (Medium Density Fiberboard), as Chapas de Fibra e o OSB (Oriented Strand Board).

Segundo FAOSTAT (2015), a produção destes no Brasil alcançou 11,8 milhões de m³ no ano de 2015. Já a produção de papel de revestimento atingiu 290.000 toneladas no mesmo ano. A alta geração do resíduo papel melamínico pode ser evidenciada uma vez que o volume descartado de resíduo é proporcional à quantidade de painel produzida.

Por sua vez, a bentonita é um argilomineral pertencente ao grupo das esmectitas. Apresenta textura terrosa e é originária de transformações de rochas sedimentares, e em contato com pequenas quantidades de água torna-se demasiadamente plástica. Seu alto poder de adsorção está ligado ao fato de ser um sólido com estrutura cristalina lamelar (LÉON, 2002).

Visando reduzir o impacto ambiental que a grande quantidade de resíduo provocaria, quais alternativas se apresentariam viáveis para uma possível reutilização do papel melamínico como adsorvente?

Pensando nisto, o presente trabalho propõe a comparação entre o papel melamínico e a argila bentonita, já conhecida por seu potencial adsorvente de metais pesados, para estudar a viabilidade do resíduo papel melamínico como adsorvente destes contaminantes, já que estes apresentam grande potencial poluidor. Unindo assim, a resolução não só do descarte do resíduo papel melamínico, como também o problema ambiental causado pela presença em excesso destes poluidores.

Sabe-se que resíduos contendo metais pesados, quando descartados de modo indiscriminado no meio ambiente causam problemas à fauna, flora e à saúde

humana, devido principalmente ao seu poder cumulativo (NASCIMENTO, 2006). Pesquisas tem buscado solucionar essa questão. Podem-se citar alguns métodos com este objetivo, tais como a precipitação, extração por solventes, filtração por membranas, osmose reversa, troca iônica e a adsorção. Dentre os vários, o último é o mais utilizado devido a seu baixo custo operacional e alta eficiência.

Para tal, muitos materiais dentre algumas argilas, materiais biológicos e resíduos de origem industrial vêm sendo testados como adsorventes. Porém nem sempre estes materiais são economicamente viáveis em relação a sua obtenção, ou podem ser adquiridos nas grandes quantidades necessárias para o processo, como ocorre com resíduo do papel melamínico. Mesmo apesar destes fatores, não são encontrados estudos na bibliografia em relação a uma destinação ou reutilização apropriada para o resíduo papel melamínico, nem mesmo em relação ao seu possível poder de adsorção.

2. OBJETIVOS

2.1. GERAL

Investigar o potencial do papel melamínico, residual de processo de indústria madeireira, em comparação com a argila bentonita no processo de adsorção de chumbo para descontaminação ambiental.

2.2. ESPECÍFICOS

Preparar as amostras do resíduo, papel melamínico, a fim de eliminar impurezas e materiais que dificultem a adsorção;

Preparar a argila por meio de tratamento térmico de calcinação em diferentes temperaturas;

Caracterizar a argila visando obter parâmetros físico-químicos e estruturais pelas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva;

Analisar o processo de adsorção com a variação de diferentes parâmetros para ambos os adsorventes;

Realizar o estudo cinético do processo de adsorção.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA POR METAIS PESADOS

A contaminação nas águas por metais pesados é consequência do aumento populacional e principalmente da expansão das atividades industriais, que se instalam de modo indiscriminado. As fontes poluidoras são divididas em fontes pontuais e não pontuais. Os rejeitos residenciais são classificados como fontes pontuais, pois eventualmente podem liberar metais pesados decorrentes de tubulações de água e esgoto. Já a atividade agrícola e as indústrias se enquadram em fontes não pontuais por liberarem frequentemente os contaminantes (SILVA, 2008).

As indústrias geradoras de rejeitos com metais pesados são muitas, podendo-se citar as do setor eletrônico, químico, metalúrgico, de papel e de minério e seus principais contaminantes são chumbo, bário, cádmio, níquel e mercúrio. (LIMA, 2008). As mineradoras se destacam dentre as fontes poluidoras devido a grande variedade e quantidade de metais pesados que liberam.

A presença destes contaminantes, não suscetíveis à biodegradação, afeta o meio ambiente. A saúde pública é outro fator a ser considerado, pois alguns destes metais, podendo ser citados o chumbo, cobre e cádmio, acumulam-se no organismo. (PEHLIVAN, 2009). Em excesso causam doenças e problemas fisiológicos, o contato com a pele tem possibilidade de causar alergias e em casos mais raros e graves, causam ulcerações, câncer, distúrbios mentais, irritação neuromuscular, dentre outros. (JIMENEZ, 2004).

A seguir, no Quadro 1, temos a origem e os efeitos dos principais contaminantes (ARAÚJO, 2010):

(continua)

Metais	Origem	Efeitos
Alumínio	Produção de artefatos de alumínio; tratamento convencional de água.	Intoxicação crônica.
Arsênio	Metalurgia; manufatura de vidros e fundição.	Câncer (seios paranasais).

(conclusão)

Metais	Origem	Efeitos
Cádmio	Soldas; tabaco; baterias; pilhas.	Câncer de pulmões e próstata; lesão nos rins.
Chumbo	Fabricação e reciclagem de bateria de autos; indústria de tintas; pinturas em cerâmicas; soldagem.	Saturnismo (cólicas abdominais, tremores, fraqueza muscular, lesão renal e cerebral).
Mercúrio	Moldes industriais; certas indústrias de cloro-soda; garimpo de ouro; lâmpadas fluorescentes.	Intoxicação do sistema nervoso central.
Níquel	Baterias; aramados; fundição e niquelagem de metais; refinarias.	Câncer de pulmão e seios paranasais.

Quadro 1 – Origem e efeitos de metais pesados

Fonte: ARAÚJO (2010).

Os graves problemas apresentados por este descarte de metais pesados em mares e rios e a rigidez de leis ambientais, influem na busca de soluções por pesquisadores para o tratamento de tais efluentes (AGUIAR, 2002).

Para o descarte dos metais pesados é necessário seguir a Resolução Nº 430/2011 que prevê em seu Art. 16 “Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor desde que obedeçam às condições e padrões previstos neste artigo” (CONAMA, 2011). A tabela a seguir mostra os padrões exigidos pela legislação para descarte de efluente de qualquer natureza (CONAMA, 2011).

Tabela 1 – Padrões de lançamento de efluente

Parâmetros Inorgânicos	Valores Máximos
Arsênio total	0,5 mgL ⁻¹ As
Bário total	5,0 mgL ⁻¹ Ba
Cádmio total	0,2 mgL ⁻¹ Cd
Chumbo total	0,5 mgL ⁻¹ Pb
Manganês total	1,0 mgL ⁻¹ Mn
Mercúrio total	0,01 mgL ⁻¹ Hg
Níquel total	2,0 mgL ⁻¹ Ni

Fonte: Resolução Nº 430/2011 – CONAMA (2011).

Inúmeros métodos são conhecidos para a remoção destes íons metálicos, como precipitação, extração por solventes, filtração por membranas, osmose reversa, troca iônica, adsorção, etc. Apesar de bem difundidos, poucos apresentam certas características importantes, como o baixo custo, alta eficiência e a possibilidade do uso para uma maior quantidade de poluentes. (GHAEMI, 2011).

3.2. CHUMBO

Está presente na natureza na forma de diversos compostos como carbonato de chumbo, sulfato e sulfeto de chumbo e óxido de chumbo. Pode ser encontrado também, em seu estado livre, nas formas isotrópicas ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb . Sua grande utilização decorre de seu baixo ponto de fusão (327°C), grande facilidade de formar ligas e sua ductibilidade. Possui peso e número atômico de 207,21 e 82 respectivamente, e a 550°C começa a emitir vapores, entrando em ebulição a 1740°C (CORDEIRO, 1995).

Apesar de inibir o crescimento celular nas plantas quando absorvido em altas concentrações, estas não transportam de suas raízes para as partes superiores o chumbo absorvido. O pH do solo também influencia sua solubilidade e transporte (PAGANINI, 2004)

Como já comentado anteriormente, é um metal de efeito cumulativo no organismo e seus efeitos colaterais dependem da intensidade e duração da exposição (NASCIMENTO, 2006).

Os impactos já estudados causados por esse elemento são: efeito biológico, neurológico, hematológico, endocrinológico, renais, carcinogênicos, cardiovasculares, gastrintestinais, sobre o crescimento e sobre a reprodução e desenvolvimento (MOREIRA, 2004).

3.3. ADSORÇÃO

A adsorção é um processo simples e com boa viabilidade econômica, sendo amplamente utilizada e considerada eficiente. A adsorção pode ser entendida como um processo de transferência de massa, no qual ocorre acúmulo de uma substância

na interface entre a superfície sólida e a solução. A superfície sólida é chamada de adsorvente e a solução, adsorvato (NASCIMENTO et. al, 2014).

O sucesso do processo de adsorção depende de alguns fatores: do sólido a ser utilizado como adsorvente, do adsorvato e das condições de adsorção. Por isso, o mais utilizado para adsorvente é sólido do tipo poroso. A dimensão da molécula que será adsorvida é determinada pela estrutura dos poros e sua quantidade é limitada com relação á área superficial disponível para que a adsorção ocorra (RUTHVEN, 1984).

Pode-se dividir o fenômeno de adsorção quanto à intensidade das forças envolvidas no processo em adsorção física e adsorção química (NASCIMENTO et al, 2014).

A adsorção física, também chamada de fisissorção, ocorre em toda a superfície adsorvente de maneira rápida, reversível e a ligação entre o adsorvato e o adsorvente é do tipo Van der Waalls. As forças envolvidas na adsorção são fracas (FOUST et. al, 1982).

Na fisissorção não ocorrem reações químicas, portanto a estrutura química do adsorvato não sofre alteração. As moléculas são mantidas fisicamente presas ao adsorvente e há a possibilidade de várias camadas de moléculas adsorvidas. (NASCIMENTO et al, 2014).

Já a quimissorção ou adsorção química é altamente específica, ou seja, só são adsorvidas moléculas capazes de se ligar ao sítio ativo do adsorvato. A partir dessa informação é possível concluir que há interação química entre as moléculas, resultando em reações químicas que podem ser irreversíveis (FOGLER, 2002).

Os conceitos de adsorção química e física, apesar de serem distintos, se confundem muito facilmente (ADMANSON, GAST, 1997). A seguir, no Quadro 2, são mostrados de forma reduzida, as principais diferenças entre elas (ANDIA, 2009):

(continua)

Fisissorção	Quimissorção
Forças de Van der Waals	Forças comparáveis a ligações química
Calor de Adsorção inferior a 20 kJ/mol	Calor de adsorção superior a 20 kJ/mol
A espécie adsorvida conserva sua natureza	A espécie adsorvida sofre uma transformação e origina-se uma espécie diferente

(conclusão)

Fisiossorção	Quimiossorção
A quantidade adsorvida depende mais do adsorvato do que o adsorvente	A quantidade adsorvida depende tanto do adsorvato como do adsorvente
Especificidade baixa	Especificidade elevada
Adsorção apreciável somente abaixo do ponto de ebulição do adsorvato	Adsorção pode acontecer a temperaturas elevadas
Energia de ativação baixa	Adsorção pode acontecer a temperatura elevadas
Adsorção pode acontecer em multicamadas	Adsorção somente em monocamadas

Quadro 2 – Comparação entre o processo de quimiossorção e fisiossorção

Fonte: ANDIA (2009) apud ISRAELACHVILI (1991); apud MASEL (1996); apud BRUNCH (1997); apud DO (1998).

3.4. ADSORVENTES

Um dos adsorventes mais estudados e utilizados é o carvão ativado, devido sua grande área superficial. Um grande número de substâncias orgânicas e inorgânicas são adsorvidas pelo carvão ativado, incluindo metais pesados em baixas concentrações. Porém na prática, este adsorvente se torna inviável em consequência do alto custo de produção e regeneração após o uso, levando a busca por materiais adsorventes alternativos. Materiais de origem natural, minerais, resíduos agrícolas ou industriais são algumas opções a serem estudadas como adsorventes. (IRANI, 2011).

As argilas têm ganhado destaque pela remoção de grande variedade de metais pesados, por apresentarem um processo simplificado, baixo custo, disponibilidade alta e possibilidade de reutilização das mesmas. (PEHLIVAN, 2009). A aplicação destas leva em conta algumas condições como pH, tempo de adsorção, concentração do metal a ser adsorvido e área superficial (SANTOS et. al, 2002).

Dentre as argilas comumente utilizadas podem-se separá-las em relação aos metais pesados que adsorvem. Os íons chumbo são removidos, na maioria das vezes, por bentonita, terra diatomácea, dolomita. (AGUIAR, 2002). Já para a remoção de íons cobre pode-se utilizar vermiculita, dolomita e bentonita. (SANTOS et. al, 2002). A argila dolomita também remove bário e estrôncio. (GHAEMI, 2011).

3.4.1. Bentonita

Assim como qualquer argila, a bentonita é um material de origem natural proveniente de alterações nas rochas sedimentares. Possui textura terrosa, granulação fina e apresenta certa plasticidade quando misturado com pequena quantidade de água (ARAÚJO, 2009).

Composta essencialmente por argilominerais pertencentes ao grupo das esmectitas, tem em sua estrutura cristalina o magnésio (Mg^{+2}) ou ferro (Fe^{+2}) como substituintes totais ou parciais do alumínio. Essa substituição leva ao excesso de cargas negativas na superfície da estrutura (LÉON, 2002).

Segundo a Association International pour l'Étude des Argiles, aconselha-se que os argilominerais cristalinos sejam subdivididos em dois grupos: sólidos cristalinos com estrutura lamelar e sólidos cristalinos com estrutura fibrosa (AGUIAR, 2002).

O grupo das esmectitas se enquadra no subgrupo de sólidos cristalinos com estrutura lamelar. Sua estrutura é basicamente uma camada octaédrica de gibsita entre duas camadas tetraédricas de sílica. As lamelas ligam-se paralelamente por forças de van der Waals (LÉON, 2002).

Devido à estrutura lamelar e ao seu alto poder de expansão, de 20 a 30 vezes, quando colocado em contato com água, a bentonita apresenta alta eficácia nos processos de adsorção (SANTOS, 1975).

O termo bentonita foi utilizado pela primeira vez pelo geólogo Knight para denominar argilas coloidais e demasiadamente plásticas encontradas na região de Fort Benton nos Estados Unidos. Atualmente é utilizado para determinar qualquer argila que apresente características plásticas independente da região de formação. (SILVA, 2005).

3.5. CALCINAÇÃO

A calcinação é o processo de tratamento térmico no qual ocorre a eliminação de resíduos contaminantes sobre o material, aumentando assim sua superfície de contato, através do aumento gradual da temperatura em equipamento controlado.

3.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Assim como qualquer microscópio, sua função é tornar algo visível ao olho humano. Emprega um feixe de elétrons de diâmetro pequeno sobre a amostra onde irá explorar sua superfície ponto a ponto. O sinal da imagem é resultado da interação do feixe de elétrons incidente e a superfície da amostra. (DEDAVID, 2007).

É um aparelho que oferece de forma rápida informações sobre dados topográficos e microestruturais da superfície. Essas informações são conseguidas pelo contraste fotográfico causado pelo feixe de elétrons de baixa energia (DEDAVID, 2007).

É um dos equipamentos mais utilizados para obter esse tipo de informação devido sua alta resolução. Para instrumentos industriais, os valores são da ordem de 2 a 5 nanômetros. Já para instrumentos destinados à pesquisa avançada a resolução chega a 1 nanômetro (NAGATANI, 1987).

3.7. ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

Nas análises de EDS é utilizado, para detectar os raios-X, um material semicondutor e um analisador multicanal, responsável por converter a energia de raio-X em contagem eletrônica. O espectro resultante caracteriza a análise química da amostra (PAREDES, 2012). Por meio desta análise, pode-se obter a composição superficial da amostra.

3.8. ESTUDO CINÉTICO PARA O PROCESSO DE ADSORÇÃO

A partir destes estudos, inúmeros parâmetros podem ser determinados a fim de obter as condições ótimas para o processo de adsorção.

3.8.1. Estudo cinético

O estudo cinético é responsável por investigar o mecanismo da reação de adsorção e determinar quais etapas vão controlar e determinar a velocidade da adsorção (ANDIA, 2009).

A partir do estudo cinético é possível determinar condições ótimas para que determinada reação ocorra. Por isso, diversos modelos cinéticos foram desenvolvidos.

Os modelos cinéticos podem ser obtidos a partir da obtenção dos dados de concentração com o tempo e a concentração inicial da solução. Para se obter C_t (concentração do adsorvato no tempo) é necessário separar o adsorvente da solução por meio de centrifugação ou filtro. A concentração final de adsorvato pode ser determinada por espectrometria de adsorção, cromatografia líquida ou gasosa, entre outros. Em posse do valor de C_t é possível determinar a capacidade de adsorção q pela seguinte equação: (NASCIMENTO et al, 2014)

$$q = \frac{(C_i - C_t)V}{m} \quad 1$$

Onde:

q : capacidade de adsorção;

C_i : concentração inicial do adsorvato;

C_t : concentração do adsorvato no tempo;

V : volume da solução;

m : massa do adsorvente.

3.8.1.1. Modelo de pseudo-primeira ordem

Segundo Ho e Mackay (2000), este modelo foi um dos primeiros a surgirem para ser usado em sistemas de adsorção sólido/líquido. Datado de 1898, a partir dele é possível fazer uma análise cinética de adsorção pela equação de Lagergren: (NASCIMENTO et al, 2014)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad 2$$

Onde:

k_1 : constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem;

q_e : quantidade adsorvida por massa de adsorvente no equilíbrio;

q_t : quantidade adsorvida por massa de adsorvente no tempo t .

Integrando a equação (2) e aplicando as condições de contorno $q_t=0$, $t=0$; quando $q_t=q_t$, $t=t$, temos:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad 3$$

A equação (3) é a forma linearizada da equação de Lagergren.

Determina-se o valor de k_1 plotando o gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t .

3.8.1.2. Modelo de pseudo-segunda ordem

Fundamentado pela capacidade de adsorção da fase sólida, o modelo de pseudo-segunda ordem pode ser descrito pela expressão: (ANDIA, 2009)

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad 4$$

Onde:

k : constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem;

q_e : concentração de íons metálicos adsorvidos no equilíbrio;

q_t : concentração de íons metálicos na superfície do adsorvente no tempo t .

Integrando a equação (4) e aplicando as condições de contorno $t=0$ a $t=t$ e $q_t=0$ a $q_t=q_t$, temos:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + kt \quad 5$$

Rearranjando a equação (5) e colocando em sua forma linear, temos:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad 6$$

3.8.1.3. Modelo de Elovich

O modelo de Elovich, segundo Nascimento (2014) tem conseguido espaço na aplicação de adsorção de diferentes espécies químicas em meio aquoso, mesmo que desenvolvida para estudo cinético de um gás na superfície de um material sólido.

A equação diferencial que representa sua forma não linear é: (NASCIMENTO et al, 2014)

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad 7$$

Onde:

α : taxa de adsorção inicial;

β : constante de dessorção;

q_t : quantidade de metal adsorvido por quantidade de massa usada no tempo;

t : tempo.

Integrando a equação (7) e aplicando as mesmas condições de contorno aplicadas nos modelos de pseudo-primeira e segunda ordem, obtemos:

$$q = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad 8$$

Os parâmetros α e β podem ser encontrados plotando-se o gráfico q versus $\ln(t)$.

3.8.1.4. Modelo de difusão intrapartícula

Os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem não são suficientes para identificar mecanismos de difusão (ANDIA, 2009).

O modelo de Difusão Intrapartícula foi desenvolvido para sanar esse problema. O modelo é descrito a partir da Lei de Fick, assumindo que a difusão intrapartícula é a única etapa responsável pelo controle do processo de adsorção (HO; MACKAY, 1998).

A equação que representa esse modelo matemático é:

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad 9$$

Onde:

k_i : constante de velocidade de difusão intrapartícula;

C: concentração do adsorvato.

A partir da inclinação da reta do gráfico q_t versus $t^{1/2}$ é possível calcular o valor de k_i .

3.9. PAPEL MELAMÍNICO

O papel melamínico, também conhecido como papel impregnado, é composto por uma lâmina de papel decorativo e em sua composição possui uma mistura de diferentes resinas e aditivos, como, plastificantes, umectantes, pigmentos, entre outros. Este tipo de papel é frequentemente utilizado com a função de proteção superficial e decoração de painéis de madeira e pisos laminados (MICHELON, 2011).

Para a produção destes laminados o papel é imerso em uma solução de resina, prensado em rolos e passa por um túnel de secagem com temperatura entre 70 e 120°C a velocidade de aproximadamente 10 m/s. A cura do polímero não é um dos objetivos da secagem, esta só ocorre durante a última etapa de prensagem a quente do papel melamínico ao painel de base. As resinas mais amplamente utilizadas nestes processos são a melamina-formaldeído (MF) e a melamina-ureia-formaldeído (MUF). Comparativamente, a resina MUF é mais barata devido a adição de determinadas quantidades de ureia na composição da resina MF. (PIZZI, 2003)

A resina MF é um dos polímeros termofixos com maior resistência a deformação e dureza, além de possuir outras propriedades vantajosas, como transparência, estabilidade térmica, resistência a riscos e abrasão, é retardador de chama e tem boa resistência a umidade. Todas características que tornam esta resina uma excelente escolha para a produção do papel laminado (MERLINE, 2012). Apesar da redução no custo de produção da resina MUF, ao se adicionar ureia ao MF este tem uma piora em algumas de suas propriedades, tornando-a uma resina inferior (GOODMAN, 2013).

Segundo Ayrilmis (2012), tanto após ao processo de secagem como da produção do laminado na prensagem a quente, são geradas grandes quantidades de papel melamínico residual devido ao seu corte no formato do painel base. Já segundo Michelin (2011) outro fator determinante na geração deste resíduo é a composição da resina, sendo esta responsável pelo aparecimento ou não de inúmeros defeitos que resultam no descarte do papel, tais como, manchas, rugas, bolhas, estrias e principalmente a adesão entre uma lâmina de papel e outra, conhecida como blocagem. Este cita também que os primeiros metros produzidos devem ser descartados em função da não homogeneidade de suas propriedades.

A produção de papel melamínico esta diretamente relacionada a produção de painéis de madeira. Mattos (2008) traz um estudo da produção de painéis de madeira reconstituída, a qual tem a base de processamento o tratamento químico da madeira. Esta classificação é subdivida em quatro tipos:

- Aglomerado ou MDP (*Medium Density Particleboard*), é fabricada por partículas de madeira unidas por meio de uma resina, com ação de calor e pressão
- MDF (*Medium Density Fiberboard*), semelhante ao MDP, porém com utilização de madeira reduzida a fibras.
- OSB (*Oriented Strand Board*), é um painel de tiras orientadas, formada por tiras ou lascas de madeira, também unidas por resina, com ação de calor e pressão.
- Chapa de Fibra, surge da prensagem a quente e úmido, sem necessidade do uso de resina.

Segundo a FAOSTAT (2015), a nível nacional, a produção, considerando todos os tipos de painéis, foi de 11,8 milhões de m³ em 2015. Neste mesmo ano a produção de MDP e OSB somadas, atingiu 3,42 milhões m³, a produção de MDF ficou em 4,39 milhões m³ e a produção da Chapa de Fibra alcançou 347 mil m³. Foram, também no ano de 2015, fabricadas 290 mil toneladas de papéis impregnados com resina.

O aumento do volume de produção destes painéis vem acompanhado do aumento do volume de produção de papel melamínico para o seu revestimento, ocasionando na geração de uma quantidade exorbitante de resíduo. De acordo com Ayrilmis (2012), uma empresa de médio porte chega a produzir 400 toneladas/ano de papel melamínico residual. Levando a preocupação para uma destinação adequada ou reutilização deste resíduo.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão apresentados os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento deste trabalho de conclusão de curso.

4.1. MATERIAIS

Para estudar o processo de adsorção de chumbo em resíduo da indústria madeireira (papel melamínico) e na argila bentonita, o reagente utilizado foi uma solução sintética contendo chumbo, Pb^{2+} , de concentração $50mgL^{-1}$, preparado a partir da pesagem e diluição de nitrato de chumbo II, $Pb(NO_3)_2$.

O papel melamínico foi enviado pela indústria X e a argila é de origem comercial.

A calcinação da argila foi realizada em Mufla da marca Quimis.

Para a caracterização da argila utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura da marca Tescan, modelo VEGA 3 LMU equipado com um detector EDS da marca Oxford Instruments, modelo Energy X-Act.

Um medidor de pH da marca Hanna e modelo pH 21 e também os reagentes, ácido nítrico, HNO_3 e hidróxido de sódio, $NaOH$, de diferentes concentrações foram utilizados para ajustar o pH da solução de chumbo.

A agitação e controle de temperatura decorreram em um Agitador Orbital, da marca Tecnal, modelo TE-424.

A centrifugação das alíquotas coletadas foi realizada em centrífuga da marca Fanem, modelo Excelsa Baby II 206-R.

O aferimento das concentrações de Pb^{2+} das amostras de adsorvato ocorreu em Espectrofotômetro de Absorção Atômica, marca PerkinElmer, modelo AAnalyst 700 utilizando chama de ar-acetileno.

4.2. MÉTODOS

Descrição dos procedimentos a serem seguidos em função dos objetivos determinados no trabalho.

4.2.1. Preparo do Resíduo Papel Melamínico

O papel melamínico passou por um tratamento de remoção de impurezas e resinas superficial, características do material. Para tal, este foi triturado e lavado em um banho com água aquecida a 80°C com agitação em agitador magnético durante um período de 15 minutos. O material foi filtrado em filtro comum sendo utilizadas sucessivas lavagens com água quente para retirar o excesso de impurezas. Em seguida foi seco em estufa a 100°C por um período de 24 horas.

4.2.2. Tratamento Térmico de Calcinação da Argila Bentonita

Três amostras de argila bentonita foram separadas para a calcinação em 500, 700 e 900°C. O procedimento ocorreu em mufla com aquecimento em degraus, a taxa de aquecimento utilizada foi de 5 °Cmin⁻¹. Os tempos de calcinação variaram para cada uma das amostras, os gráficos 1, 2 e 3 a seguir exemplificam o método. Após o desligamento do equipamento decorreu-se um tempo de 24 horas para o resfriamento, as amostras foram retiradas da mufla e armazenadas com proteção contra a umidade.

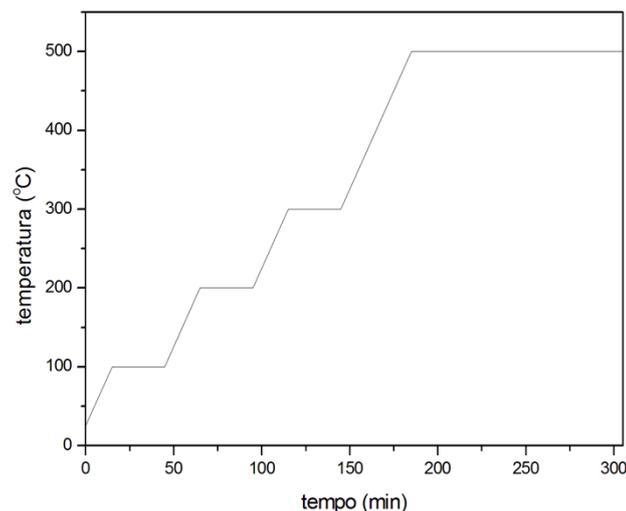


Gráfico 1 – Processo de aquecimento no tratamento térmico de calcinação a 500°C da argila bentonita

Fonte: Autoria própria

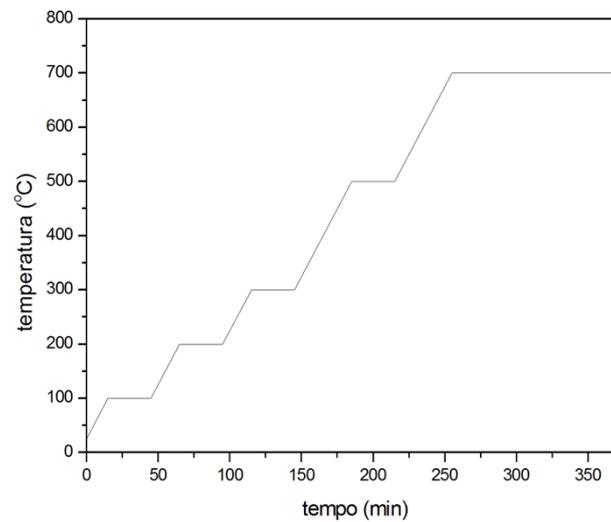


Gráfico 2 - Processo de aquecimento no tratamento térmico de calcinação a 700°C da argila bentonita
Fonte: Autoria própria

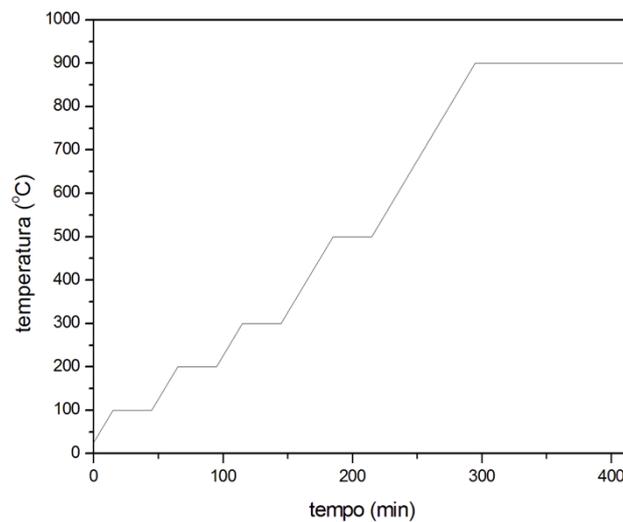


Gráfico 3 - Processo de aquecimento no tratamento térmico de calcinação a 900°C da argila bentonita
Fonte: Autoria própria

4.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) para Caracterização da Argila Bentonita

As técnicas de MEV e de EDS foram utilizadas, respectivamente, para caracterizar a superfície da argila bentonita e sua composição química em seu estado normal e após as diferentes temperaturas de calcinação, de 500, 700 e 900°C. A primeira técnica forneceu uma imagem ampliada da superfície, já a

segunda técnica forneceu a composição em porcentagem de cada elemento químico presente nas amostras superficialmente, permitindo assim a avaliação de qualquer alteração nestes dois quesitos.

4.2.4. Avaliação do Processo de Adsorção

Para ambos os adsorventes, argila bentonita e papel melamínico, utilizou-se da mesma metodologia na avaliação do processo de adsorção. Os procedimentos foram realizados em bateladas, com 100 ml de solução contendo chumbo Pb^{2+} com concentração inicial de 50 mg.L^{-1} . A agitação e controle de temperatura decorreram no agitador orbital, alíquotas foram retiradas em diferentes tempos de contato, estas foram centrifugadas logo após a coleta, com objetivo de separação do adsorvato do adsorvente, 1ml do sobrenadante foi retirado imediatamente após centrifugação, sendo diluídos em 1:5 com água ultrapura. As amostras foram mantidas sob refrigeração até a medição de sua concentração de chumbo em espectrofotômetro de absorção atômica.

Com os valores de concentração calculou-se a porcentagem de adsorção e foram elaborados os gráficos de capacidade de adsorção versus tempo de contato.

4.2.4.1. Influência do pH

Utilizando a metodologia descrita a cima a influência do pH foi estudada para as diferentes amostras de argila calcinada e o papel melamínico. Os pH escolhidos para o estudo foram de 2 e 5. A massa utilizada de adsorvente foi de 1g, os tempos de contato foram de 5, 10, 15, 30, 60 e 120 minutos. Neste experimento foi possível determinar também a influência das diferentes temperaturas de calcinação para a argila.

4.2.4.2. Influência da velocidade de agitação

Novamente utilizando da mesma metodologia foram realizadas bateladas para avaliação da influência da velocidade de agitação, onde foram realizadas as três seguintes bateladas: sem agitação, 60 e 120 rpm. O adsorvente e o pH da solução

selecionados para este experimento foram os que apresentaram maior porcentagem de adsorção no experimento anterior. A massa utilizada de adsorvente foi de 1g, os tempos de contato foram de 5, 10, 15, 30, 60 e 120 minutos.

4.2.4.3. Influência da massa de adsorvente

Uma variação de massa de adsorvente foi avaliada com o propósito de obter um melhor perfil de adsorção e avaliar a influência da variação de massa de adsorvente. A agitação, pH e tipo de adsorvente foram selecionados baseados nos experimentos anteriores. Os tempos de contato foram de 5, 10, 15, 30, 60 e 120 minutos.

4.2.5. Estudo Cinético

Com os dados do experimento anterior foi possível realizar um estudo cinético do processo de adsorção.

A concentração de equilíbrio foi definida e com os resultados de concentração nos diferentes tempos calculou-se a capacidade de adsorção, os dados foram aplicados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e de difusão intrapartícula.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. PREPARO DO RESÍDUO PAPEL MELAMÍNICO

Manipulando manualmente o papel melamínico antes do tratamento foi possível constatar a presença da resina em sua superfície, pois o mesmo apresentava um material viscoso com aspecto “pegajoso” ao tato.

Após a etapa de lavagem a água residual da filtração apresentava coloração marrom escura e após a secagem o material não apresentava presença de resina ao tato, constatando a retirada da mesma.

A seguir, as Figuras 1 e 2, representam, respectivamente, o material antes e após o tratamento.



Figura 1 - Papel melamínico proveniente da indústria madeireira
Fonte: Autoria própria.



Figura 2 - Papel melamínico, triturado, lavado e seco
Fonte: Autoria própria.

5.2. TRATAMENTO TÉRMICO DE CALCINAÇÃO DA ARGILA BENTONITA

Após a calcinação foi constatada a mudança de coloração das amostras, passando de um tom de amarelo claro para a amostra no estado normal para tons cada vez mais avermelhados nas amostras com temperatura de calcinação mais elevada. Segue a Figura 3, indicando a mudança de coloração:

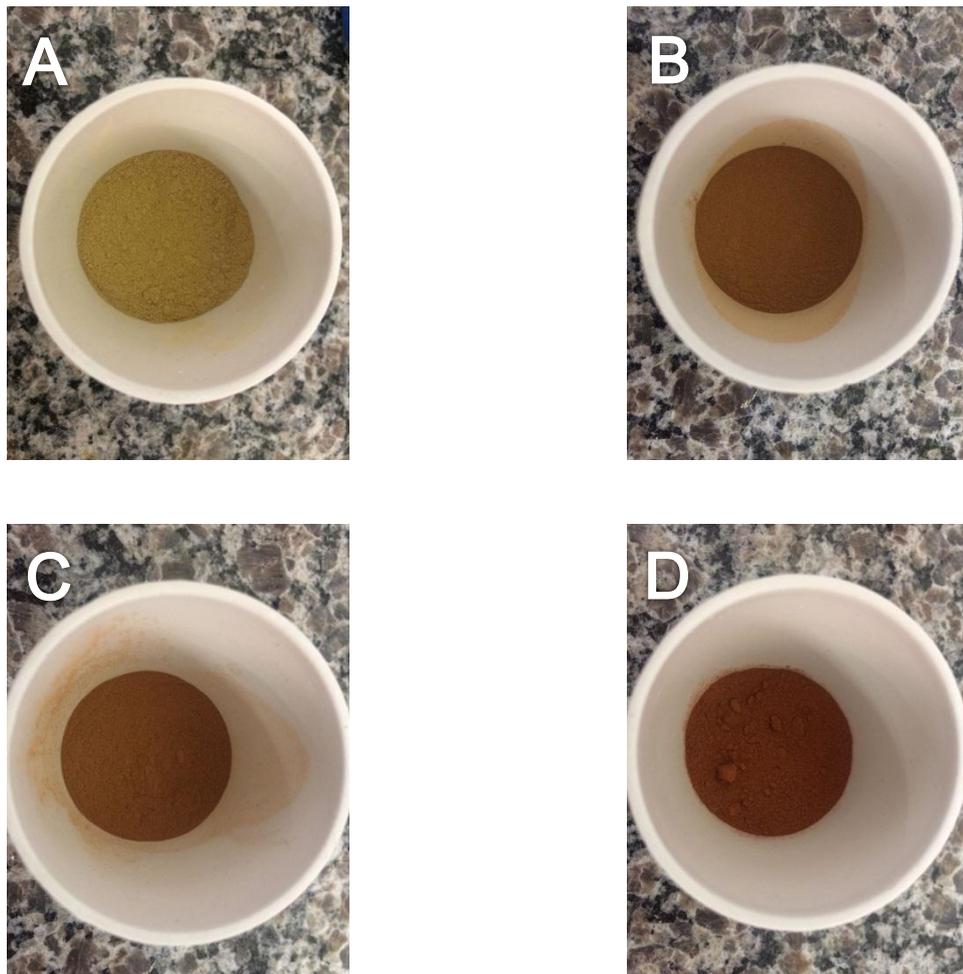


Figura 3 - Argila bentonita, (A) sem calcinação, (B) calcinada a 500°C, (C) calcinada a 700°C (D) calcinada a 900°C

Fonte: Autoria própria.

5.3. MEV E EDS PARA A ARGILA BENTONITA

Os resultados de ambas as técnicas para a argila bentonita estão representados abaixo nas Figuras de 4 a 8:

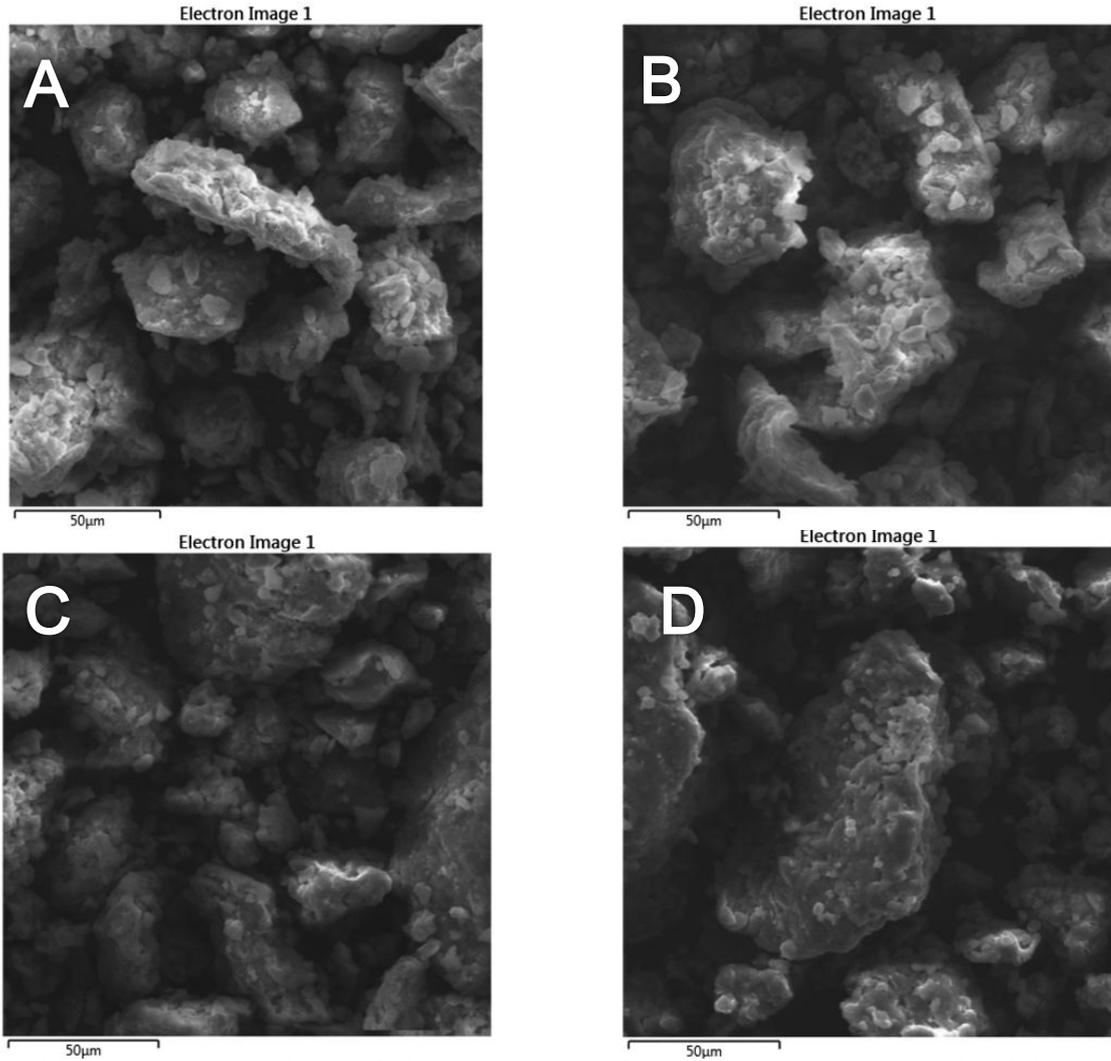


Figura 4 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a argila bentonita, (A) sem calcinação, (B) calcinada a 500°C, (C) calcinada a 700°C (D) calcinada a 900°C
Fonte: Autoria própria.

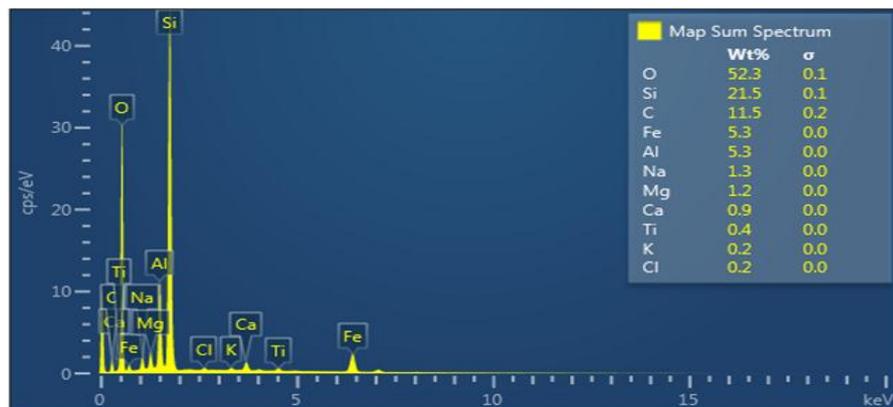


Figura 5 - Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para a argila bentonita sem calcinação
Fonte: Autoria própria.

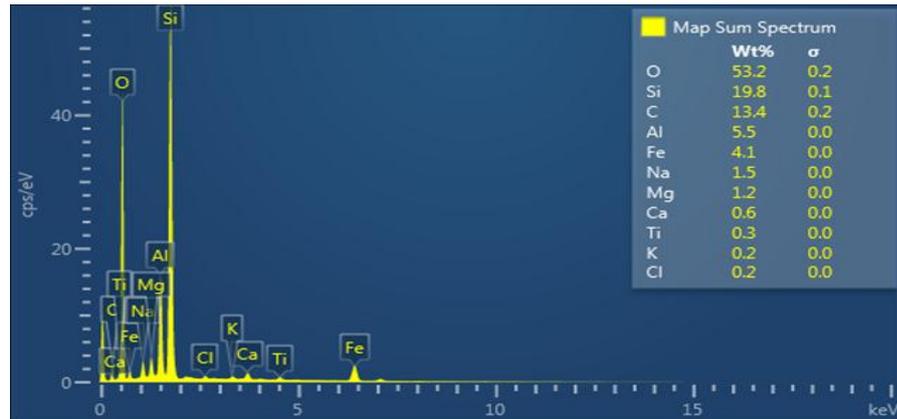


Figura 6 - Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para a argila bentonita calcinada a 500°C
Fonte: Autoria própria.

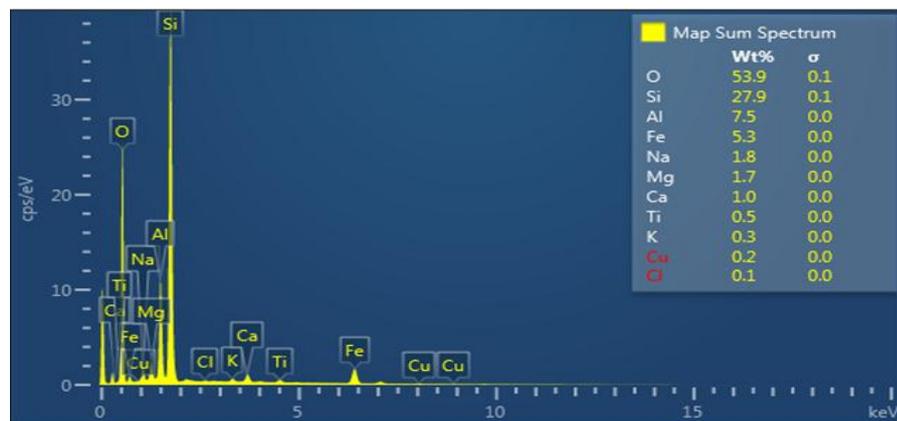


Figura 7 - Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para a argila bentonita calcinada a 700°C
Fonte: Autoria própria.

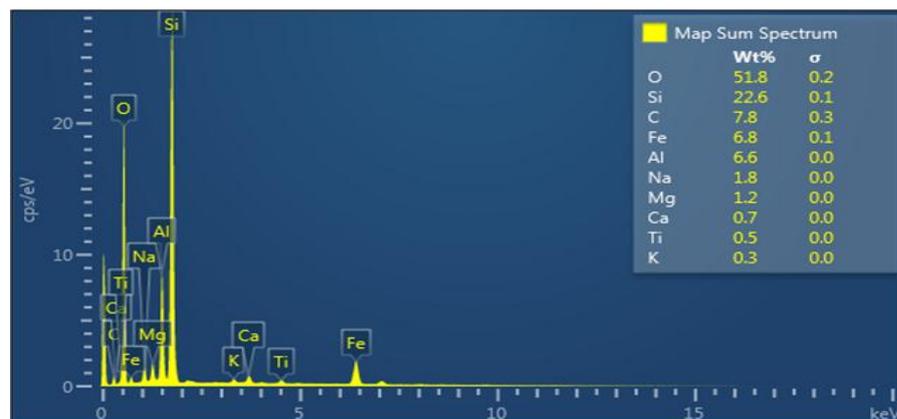


Figura 8 - Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para a argila bentonita calcinada a 900°C
Fonte: Autoria própria.

Na caracterização por MEV foi possível observar alterações na estrutura e superfície do material em relação às quatro amostras avaliadas. Constatou-se em todas estas uma superfície irregular e foi evidenciada a sua estrutura lamelar, coerente com a estrutura das argilas esmectíticas (LÉON, 2002). A superfície se mostra mais irregular nas amostras sem calcinação e calcinada a 500°C, fato que possivelmente poderia afetar na adsorção devido a uma maior área superficial. Outras técnicas para se determinar a estrutura da argila poderiam ser aplicadas para uma melhor compreensão da ação do tratamento térmico sobre o material e seu uso como adsorvente.

O processo de calcinação não apresentou mudanças significativas na composição da argila, avaliada pela técnica de EDS, salvo pequenas variações possivelmente ocasionadas por diferenças de composição morfológica da argila e/ou precisão do equipamento de medida.

5.4. AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

5.4.1. Influência do pH

O efeito do pH, assim como das diferentes temperaturas de calcinação, foi avaliado e os resultados estão apresentados nos Gráficos 4, 5 e 6 a seguir.

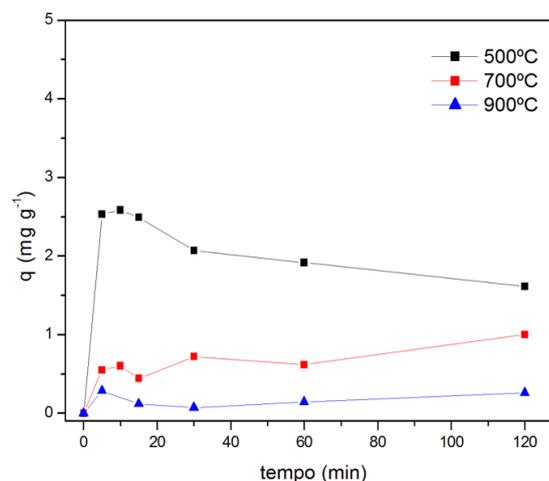


Gráfico 4 - Efeito da temperatura de calcinação da argila bentonita em pH 2 ($Ci Pb^{2+}$: 50mgL⁻¹; adsorvente: 1g; 160 rpm)
Fonte: Autoria própria

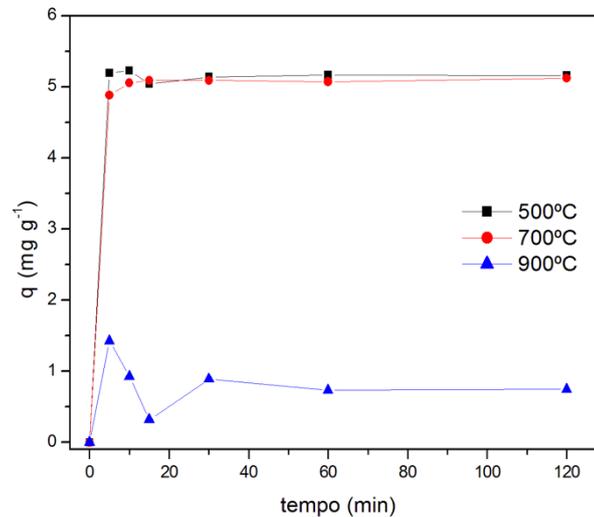


Gráfico 5 - Efeito da temperatura de calcinação da argila bentonita em pH 5 ($Ci Pb^{2+}$: $50mgL^{-1}$; adsorvente: 1g; 160 rpm)
Fonte: Autoria própria

Observou-se, para a argila bentonita, um aumento na capacidade de adsorção com o aumento do pH. A capacidade de adsorção (q) da argila bentonita calcinada a $500^{\circ}C$, por exemplo, apresentou um aumento de aproximadamente 2 mg g^{-1} em pH 2 para 5 mg g^{-1} em pH 5.

Sabe-se da literatura que o pH da solução é um fator crucial em processos de adsorção e valores mais altos favorecem o processo, porém, uma das características de soluções que contenham Pb^{2+} é a precipitação em hidróxido de chumbo em soluções com pH igual ou superior a 6.

Em experimento com pH neutro, próximo a 7, foi constatado na solução a presença de precipitado branco. Para evitar tal processo o pH selecionado para os experimentos seguintes foi o de 5.

O tratamento térmico também teve influência sobre o processo de adsorção. Percebeu-se que a capacidade de adsorção é reduzida para argilas calcinadas a temperaturas mais elevadas. Para o valor de pH 5, mais ideal, a argila calcinada a $900^{\circ}C$ apresentou um valor muito inferior as outras argilas, de aproximadamente 1 mg g^{-1} contra 5 mg g^{-1} para as argilas calcinadas a 500 e $700^{\circ}C$. Isto pode ser explicado por possíveis alterações na estrutura do material durante o tratamento térmico como evidenciado pelo Microscópio de Varredura, na qual a área superficial parece ter reduzido. Como especificado anteriormente, algumas técnicas poderiam

ser aplicadas para melhor identificar tais variações na estrutura da argila bentonita e determinar se o real motivo para esta redução na capacidade de adsorção é a diminuição da área superficial.

Os resultados para o papel melamínico são demonstrados no Gráfico 6. O experimento ocorreu nas mesmas condições que para a argila bentonita, sendo a capacidade de adsorção avaliada em dois valores de pH, de 2 e 5, velocidade de agitação a 160rpm, concentração inicial da solução de 50mgL^{-1} de Pb^{2+} e 1g de massa de adsorvente. Porém, esta se mostrou muito baixa, principalmente quando comparada aos resultados obtidos anteriormente com a argila. Em pH 5 o resultado foi de $0,511\text{ mg.g}^{-1}$,

No pH 2, mais ácido, nenhuma mudança na concentração de chumbo foi visualizada, conclui-se então que não houve nenhuma adsorção de chumbo. Os valores negativos obtidos são justificados pela precisão do equipamento utilizado.

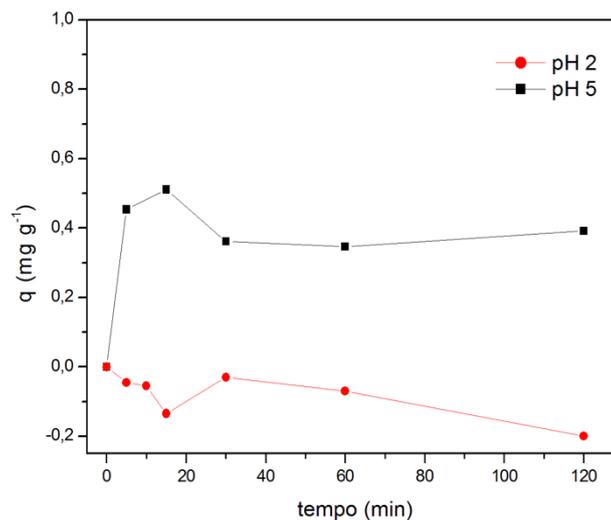


Gráfico 6 - Efeito do pH na adsorção de Pb^{2+} por Papel Melamínico ($C_i \text{Pb}^{2+}$: 50mgL^{-1} ; adsorvente: 1g; 160 rpm)
Fonte: Autoria própria

Após a obtenção destes resultados, alguns outros experimentos foram realizados com a intenção de confirmar a capacidade de adsorção do papel melamínico, sendo os resultados de um destes experimentos apresentados no Gráfico 7. Este foi conduzido com as mesmas condições anteriores, com exceção do maior tempo de contato e a avaliação de uma massa maior de adsorvente, de 2g. Novamente, os resultados apresentaram valores muito baixos, confirmando os resultados anteriores.

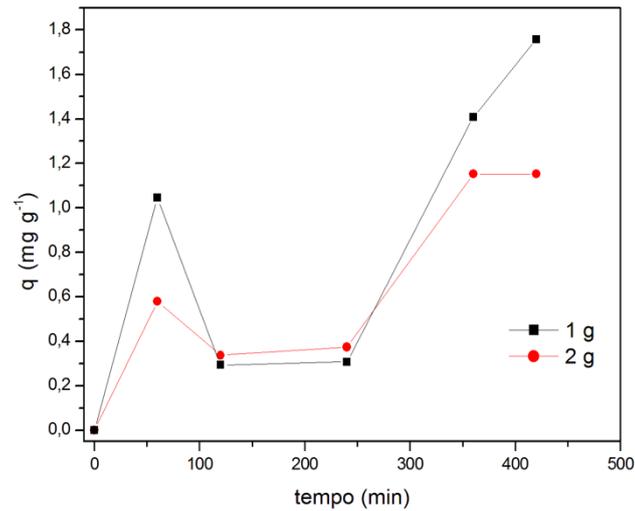


Gráfico 7 - Efeito da variação de massa na adsorção de Pb^{2+} por Papel Melamínico (Ci Pb^{2+} : $50mgL^{-1}$; pH 6; 160 rpm)
Fonte: Autoria própria

Devido à baixa capacidade de adsorção constatada nos resultados anteriores, para o papel melamínico, os testes foram direcionados para a argila bentonita.

5.4.2. Influência da Velocidade de Agitação

Para a avaliação do efeito de velocidade de agitação três experimentos foram conduzidos, um sem agitação, um a 60 rpm, e outro a 120 rpm, os resultados seguem abaixo no Gráfico 8.

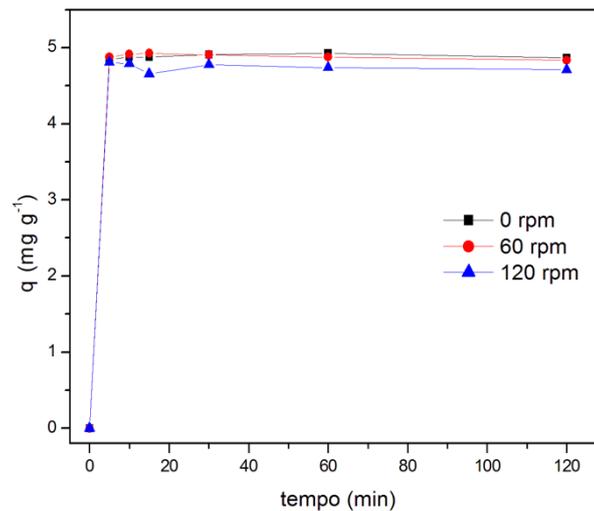


Gráfico 8 - Efeito da velocidade de agitação na adsorção de Pb^{2+} por argila bentonita calcinada a $500^{\circ}C$ ($C_i Pb^{2+}$: $50mgL^{-1}$; adsorvente: 1g; ph 5)
Fonte: Autoria própria

Todos os experimentos apresentaram capacidade de adsorção alta, atingindo um equilíbrio rapidamente já nos primeiros minutos. Os menores valores foram obtidos para a agitação de 120 rpm. Estes dados não estão de acordo com outros trabalhos relacionados na literatura (CHAVES et. al, 2016), as quais comprovam que o aumento da velocidade de agitação ocasiona em um aumento na capacidade de adsorção, explicado pelo aumento da movimentação da solução e do adsorvente, indicando que a difusão externa é a etapa limitante do processo, sendo a adsorção favorecida (FONTANA et. al, 2016).

5.4.3. Influência da Dosagem de Adsorvente

O efeito da massa de adsorvente foi estudado para argila bentonita. Calcinada a $500^{\circ}C$, os dados para a massa de 1 g são os mesmos do experimento anterior, um novo experimento foi realizado utilizando uma massa de 0,1 g. Por efeito de comparação, estes foram calculados em porcentagem de eficiência de adsorção e são representados a seguir, no Gráfico 9.

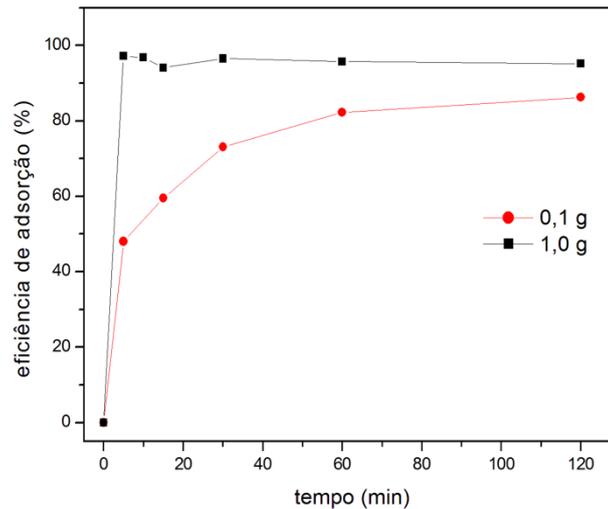


Gráfico 9 - Efeito da variação de massa na adsorção de Pb^{2+} por argila bentonita calcinada a $500^{\circ}C$ ($C_i Pb^{2+}$: $50mgL^{-1}$; pH 5; 120 rpm)
Fonte: Autoria própria

A eficiência de adsorção se mostra maior para a massa de 1g, atingindo valores em cerca de 95%, fato explicado pela maior quantidade de sítios ativos presentes, favorecendo a remoção de Pb^{2+} da solução. A massa de 0,1 g apresentou pequena redução na eficiência de adsorção, cerca de 82%, e atingiu um equilíbrio em 60 minutos decorridos do início do experimento. Comprovando, desta maneira, que o aumento de massa de adsorvente teve efeito positivo no processo de adsorção, o resultado está de acordo com o obtido por Fontana et. al (2016)

Com o experimento realizado com a massa de 0,1 g de argila bentonita calcinada a $500^{\circ}C$, também foi possível observar mais facilmente o perfil do processo de adsorção para o adsorvente e adsorvato utilizados. Este perfil côncavo indica um processo extremamente favorável, pois é possível concluir que o adsorvente é capaz de extrair quantidades elevadas mesmo quando se tem baixos níveis de concentração no adsorvato.

5.5. ESTUDO CINÉTICO

Utilizando os mesmos dados do experimento anterior, com 0,1 g de argila bentonita calcinada a $500^{\circ}C$, calculou-se a capacidade de adsorção nos tempos de contato, estes resultados estão demonstrados no Gráfico 10. Aplicou-se então os

modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula. Os dados obtidos, bem como as equações da reta e o R^2 respectivos, encontram-se no Gráfico 11.

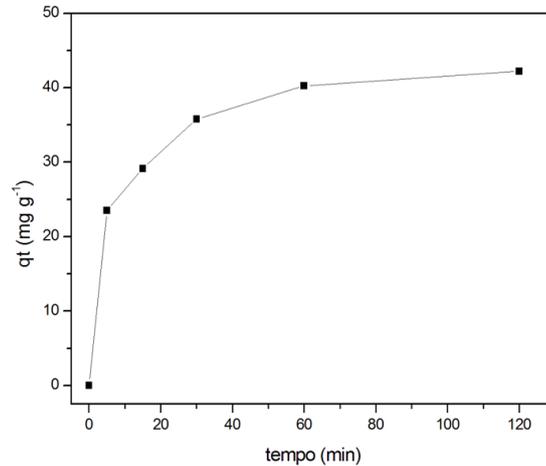


Gráfico 10 – Efeito do tempo na adsorção de Pb^{2+} por argila bentonita calcinada a $500^{\circ}C$ (C_i Pb^{2+} : $50mgL^{-1}$; adsorvente: 0.1g; 120 rpm, pH 5)
Fonte: Autoria própria

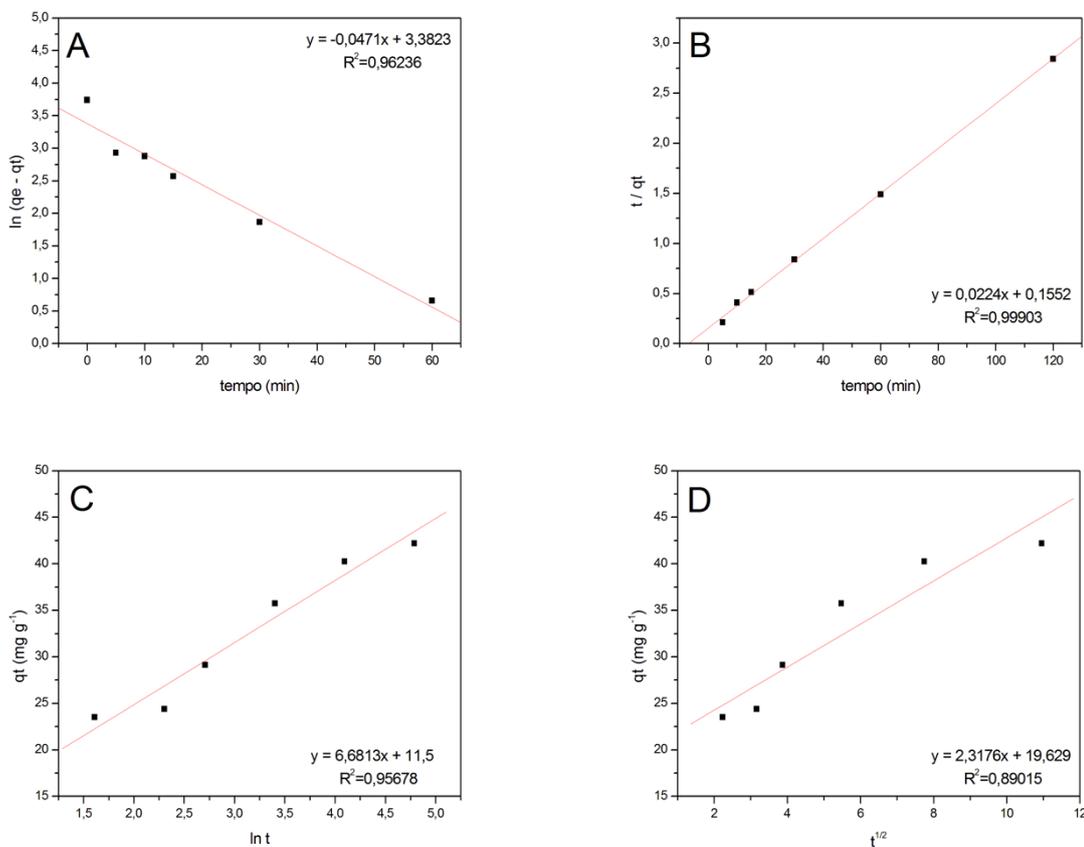


Gráfico 11 - Modelos cinéticos: (A) pseudo-primeira ordem, (B) pseudo-segunda ordem, (C) Elovich, (D) difusão intrapartícula para adsorção de Pb^{2+} por argila bentonita calcinada a $500^{\circ}C$

Fonte: Autoria própria

Foi possível, a partir deste estudo cinético, entender qual modelo se aplica melhor a este processo de adsorção, bem como avaliar a concordância do valor de capacidade de adsorção no equilíbrio obtido experimentalmente (q_e), com os valores de capacidade de adsorção no equilíbrio calculados ($q_{e \text{ calc.}}$) para os métodos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Os parâmetros obtidos para cada modelo cinético estão apresentados na Tabela 2, a seguir:

Tabela 2 – Parâmetros dos modelos cinéticos para adsorção de Pb^{2+} pela argila bentonita calcinada a 500°C

Modelo cinético e parâmetros	Resultado
q_e exp. ($mg\ g^{-1}$)	42,21
Pseudo-primeira ordem	
q_e calc. ($mg\ g^{-1}$)	29,43
k_1 (min^{-1})	0,0471
R^2	0,96236
Pseudo-segunda ordem	
q_e ($mg\ g^{-1}$)	44,64
k_2 ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$)	0,00323
R^2	0,99903
Elovich	
α ($mg\ g^{-1}\ min^{-1}$)	37,36
β ($g\ mg^{-1}$)	0,1497
R^2	0,95678
Difusão intrapartícula	
k_i ($mg\ g^{-1}\ min^{-1/2}$)	2,3176
C ($mg\ g^{-1}$)	19,929
R^2	0,89015

Fonte: Autoria própria.

Como pode ser observado, os dados obtidos são descritos de forma melhor pelo modelo de pseudo-segunda ordem, que apresentou o maior coeficiente de correlação. Segundo Yang (2005) este modelo indica que a força motriz da adsorção é a diferença entre a concentração da fase sólida, neste caso, os íons Pb^{2+} , no tempo e no equilíbrio e a taxa de adsorção global é proporcional ao quadrado da força motriz, vide equação (10). Este modelo também leva em conta que a cinética é controlada pela difusão externa, em que a resistência à transferência de massa acontece na camada externa do adsorvente (HO, 1998).

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad 10$$

Então, com os parâmetros de pH da solução igual a 5, velocidade de agitação 120 rpm, temperatura de calcinação 500°C e massa de adsorvente igual a 0,1 g, chegamos ao resultado que a capacidade de adsorção da argila bentonita é de 42,21 mg.g⁻¹.

Outras argilas são encontradas na literatura para a adsorção de chumbo, como por exemplo, a caulinita e montmorilina, e a capacidade de adsorção ficou na faixa de valores entre 6,8-11,5 mg.g⁻¹ (caulinita) e 21,1-31,1 mg.g⁻¹ (montmorilina) (GUPTAA, 2008).

6. CONCLUSÃO

A argila bentonita se demonstrou um ótimo adsorvente de chumbo em soluções aquosas e sua estrutura lamelar é relevante durante o processo de adsorção. A escolha do pH 5 foi determinante para o sucesso do experimento, visto que soluções de Pb^{2+} precipitam em pH 6. A temperatura de calcinação influencia e muito na superfície de adsorção, pois quanto mais calcinada, menos rugosa é sua superfície. Isto ficou claro nos resultados obtidos por Microscopia Eletrônica de Varredura.

Outro fator influenciou de forma significativa o experimento, caso da dosagem de adsorvente, fundamental para determinarmos um perfil de adsorção.

Então, com os parâmetros de pH da solução igual a 5, velocidade de agitação 120 rpm, temperatura de calcinação 500°C e massa de adsorvente igual a 0,1 g, chegamos ao resultado que a capacidade de adsorção da argila bentonita é de 42,21 $mg.g^{-1}$.

Já o resíduo papel melamínico, da maneira como foi preparado, apresentou uma capacidade de adsorção muito pequena, 0,511 $mg.g^{-1}$. Esse resultado não pode ser levado em conta, pois não foi possível determinar se o processo ocorrido foi de adsorção ou precipitação.

Assim, o papel melamínico, mesmo presente em grandes quantidades na indústria madeireira, não é viável para utilização no processo de adsorção quando comparado à argila bentonita, que também se apresenta em grandes quantidades na natureza.

REFERÊNCIAS

- ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical Chemistry of Surfaces**. New York: John Wiley & Sons, 1997
- AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. **Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos**. Química Nova, vol. 25, n. 6B, p. 1145-1154, 2002
- ARAÚJO, J. B. S.; FILHO, J. L. O. P. **Identificação de fontes poluidoras de metais pesados nos solos da bacia hidrográfica do rio Apodi-Mossoró/RN, na área urbana de Mossoró-RN**. Revista Verde, vol. 5, p. 80-94, 2010
- ARAÚJO, A. L. P.; SILVA, M. C. C.; GIMENES, M. L.; BARROS, M. A. S. D. **Estudo termodinâmico da adsorção de zinco em argila Bentonita Bofe calcinada**. Scientia Plena, vol. 5, n. 12, p. 1-6, 2009
- ANDIA, J. P. M. **Remoção de boro de águas e efluentes de petróleo por adsorção**. 120 f. Tese (Doutorado pelo programa de Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos), Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2009
- AYRILMIS, N. **Enhancement of dimensional stability and mechanical properties of light MDF by adding melamine resin impregnated paper waste**. International Journal of Adhesion and Adhesives, vol. 33, p. 45-49, 2012
- CHAVES, E. S. et al. **Biossorção de Pb(II) por casca de urucum (Bixa orellana) em soluções aquosas: estudo cinético, equilíbrio e termodinâmico**. Quim. Nova, vol. 39, n. 9, p. 1078-1084, 2016
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente; **Resolução nº 430/2011**. Publicado no D.O.U. nº 92, de 16/05/2011, p. 89. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 15 set. 2016.
- CETESB. **FIT – Ficha de Informação Toxicológica – Bário**. Disponível em: <<http://laboratorios.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/47/2013/11/bario.pdf>>. Acesso em 18 set. 2016

CORDEIRO, R.; LIMA FILHO, E. C. **A inadequação dos valores dos limites de tolerância biológica para a prevenção da intoxicação profissional pelo chumbo no Brasil.** Cad. Saúde Pública, vol. 2, p. 177-186, 1995

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura – Aplicações e preparação de amostras.** 1 ed. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. P. 9-10.

FAOSTAT – Food and Agriculture Organization of the United Nations Statistics Division; **Forestry Production and Trade.** Disponível em: <<http://faostat3.fao.org/download/F/FO/E>>. Acesso em: 19 nov. 2016.

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas.** 3 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. p. 744-756.

FONTANA, K. B. et al. **Textile dye removal from aqueous solutions by malt bagasse: isotherm, kinetic and thermodynamic studies.** Ecotoxicology and Environmental Safety, vol. 124, p. 329-336, 2016

FOUST, S. A. et al. **Princípios das Operações Unitárias.** 2 ed. Rio de Janeiro: LTC, 1982.

GHAEMI, A.; MOSTAEDI, M. T.; MARAGHEH, M. G. **Characterization of strontium(II) and barium (II) adsorption from aqueous solutions using dolomite powder.** Journal of Hazardous Materials, vol. 190, p. 916-921, 2011

GOODMAN, S. H.; DODIUK, H. **Handbook of Thermoset Plastics.** 3. ed. Amsterdã: Elsevier, 2013. cap. 4, p. 75-91

HO, Y. S.; MCKAY, G. **Sorption of dye from aqueous solution by peat.** Chem. Eng. J., vol 70, p. 115-124, 1998

HO, Y. S.; MCKAY, G. **Process Biochemistry,** vol. 34, p. 451, 1998

HO, Y. S.; MCKAY, G. **The kinetics of sorption of divalente metal ions onto sphagnum moss peat.** Wat.Res., vol 34, n. 3, p. 735-742, 2000

IRANI, M.; AMJADI, M.; MOUSAVIAN, M. A. **Comparative study of lead adsorption onto natural perlite, dolomite and diatomite.** Chemical Engineering Journal, vol. 178, p. 317-323, 2011

JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M. D.; CARVALHO, W. A. **Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita** – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistema monoelementares. *Química Nova*, vol. 27, n. 5, p. 734-738, 2004

LÉON, A. B. T. **Modificação estrutural de bentonitas nacionais: caracterização e estudos de adsorção**. 129 f. Tese (Doutorado pelo programa de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais), Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002

LIMA, A. L. **Amenizantes em solo contaminado com bário**. 97 f. Tese (Doutorado em Agronomia), Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2012

LIMA, C. V. S. **Potencial de fitoextração do nabo forrageiro e da aveia preta em argissolo contaminado por cádmio**. 52 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do solo), Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

MATTOS, R. L. G.; GONCALVEZ, R. M.; CHAGAS, F. B. **Painéis de madeira no Brasil: panorama e perspectivas**. Rio de Janeiro: BNDES Setorial, n. 27, p. 121-156, 2008. Disponível em: <<http://www.bndes.gov.br/bibliotecadigital>>. Acesso em: 16 set. 2016.

MERLINE, D. J.; VUKUSIC, S.; ABDALA, A. A. **Melamine formaldehyde: curing studies and reaction mechanism**. *Polymer Journal*, The Society of Polymer Science, Japão, 2012. p. 1-7

MICHELON, A. L. S. **Estudo comparativo de dois tipos de papéis de MDP: com adição de papel impregnado e lâminas de bambu**. 119 f. Trabalho de Graduação do Curso Engenharia Industrial Madeireira, Universidade Estadual Paulista, Itapeva, 2011

MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C. **Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde**. *Panam Salud Publica*, vol. 15, n. 2, p. 119-129, 2004

NAGATANI, T.; SAITO S.; SATO, M.; YAMADA, M. **Development of an ultra high resolution scanning electron microscope by means of a field emission source and in-lens system**. *Scanning Microscopy*, vol.11, p. 901-909, 1987

NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1 ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014

NASCIMENTO, S. C.; Hypolito, R.; Ribeiro, A. A. **Disponibilidade de metais pesados em aterro de indústria siderúrgica**. Eng. Sanit. Ambient., vol. 11, p. 196-202, 2006

PAGANINI, W. S.; SOUZA, A.; BOCCHIGLIERI, M. M. **Avaliação do comportamento de metais pesados no tratamento de esgoto por disposição no solo**. Eng. Sanit. Ambient., vol. 9, p. 225-239, 2004

PAREDES, Y. R. A. **Desenvolvimento e caracterização de dispositivos fosforescentes baseados em compostos orgânicos de baixo peso molecular**. 209 f. Tese (Doutorado em Física), Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2012

PEHLIVAN, E. et al. **Adsorption of Cu^{2+} and Pb^{2+} ion on dolomite powder**. Journal of Hazardous Materials, vol. 167, p. 1044-1049, 2009

PETRONI, S. L. G. **Avaliação cinética e de equilíbrio do processo de adsorção dos íons dos metais cádmio, cobre e níquel em turfa**. 121 f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear), Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004

PIZZI, A.; MITTAL, K. L. **Handbook of Adhesive Technology**. 2. ed. Nova Iorque: Marcel Dekker, 2003. cap. 32

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

SANTOS, P. S. **Tecnologia de argilas**. 3 ed. São Paulo: Edgar Blucher Ltda., 1975

SILVA, A. A. **Estudo de argilas organofílicas destinadas à separação óleo/água**. 137 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2005

SILVA, L. B. C. **Avaliação espaço-temporal de metais pesados no rio Paraíba do sul e rio Imbé por meio de plantas de *eichhornia crassipes* (Mart.) Solms (aguapé), séston e sedimento**. 100 f. Dissertação (Mestrado em ecologia e

recursos naturais), Centro de biociências e biotecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Goytacazes, 2008

SUWA, R. et al. **Barium Toxicity Effects in Soybean Plants**. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, vol. 55, p. 397-403, 2008.

YANG, X.; AL-DOURI, B. **Colloid Interface Science**, vol.287, p. 25, 2005