

UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC

CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

JERVAL DE VILLA DA ROCHA

**REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE
GALVANOPLASTIA: MODELAGEM DOS DADOS DE EQUILÍBRIO DA
ADSORÇÃO ISOTÉRMICA DE ZINCO POR ZEÓLITA 4A**

CRICÍUMA

2017

JERVAL DE VILLA DA ROCHA

**REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE
GALVANOPLASTIA: MODELAGEM DOS DADOS DE EQUILÍBRIO DA
ADSORÇÃO ISOTÉRMICA DE ZINCO POR ZEÓLITA 4A**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado para obtenção do grau de Engenheiro Químico no curso de Engenharia Química da Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC.

Orientador: Prof. Dr. Elton Mendes

CRICIÚMA

2017

JERVAL DE VILLA DA ROCHA

**REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE
GALVANOPLASTIA: MODELAGEM DOS DADOS DE EQUILÍBRIO DA
ADSORÇÃO ISOTÉRMICA DE ZINCO POR ZEÓLITA 4A**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado pela Banca Examinadora para obtenção do Grau de Engenheiro Químico, no Curso de Engenharia Química da Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC, com Linha de Pesquisa em materiais adsorventes e tratamento de efluentes.

Criciúma, 29 de junho de 2017.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Elton Mendes – UNESC – Orientador

Prof. Dr. Elídio Angioletto – UNESC – Supervisor de Estágio

Prof. Eng. Antônio Cleber Gonçalves Júnior – UNESC

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha família que me apoiou financeiramente e psicologicamente no decorrer da minha graduação em Engenharia Química.

Agradeço aos professores do curso de Engenharia Química que contribuíram para que eu pudesse chegar até aqui. Em especial ao meu orientador Prof. Elton Mendes, que me auxiliou na pesquisa e execução do projeto de TCC e agradeço pelo convite como bolsista vinculado ao Laboratório de Desenvolvimento de Biomateriais e Materiais Antimicrobianos – LADEBIMA. Ao Prof. Elídio Angioletto à qual coordena o LADEBIMA, onde obtive conhecimentos importantes sobre materiais zeolíticos e agradeço também ao Sr. Elídio por se dispor a supervisionar o meu estágio curricular.

As empresas onde pude trabalhar e estagiar, que me proporcionaram conhecimentos em diversas áreas e ramos industriais.

Aos colegas de trabalho e aos amigos. Em especial, agradeço à Karini Miranda por me ajudar e por sempre estar a minha disposição.

“ Não tenho quaisquer talentos especiais. Sou apenas imensamente curioso. ”

Albert Einstein.

RESUMO

A galvanoplastia consiste no processo eletrolítico para recobrimento metálico de peças. No processo galvânico, as peças metálicas são lavadas diversas vezes por imersão em banhos de lavagens, esses banhos compõe o maior volume de efluentes contendo metais pesados. Em geral, os banhos de zinco, são constituídos por sais condutores, agentes complexantes e soluções portadoras do metal. Os processos de tratamentos desses efluentes, envolvendo materiais adsorventes, são apropriados para aumentar a eficiência de remoção de metais pesados. O uso de zeólitas como adsorventes atende a necessidade de retenção de contaminantes em efluentes, reduzindo impactos ambientais. Este estudo visa a modelagem dos dados de equilíbrio da adsorção isotérmica de zinco, utilizando zeólita 4A como material adsorvente, determinando a capacidade máxima de adsorção de soluto para a operação. Os dados de equilíbrio foram ajustados por três modelos isotérmicos de equilíbrio para a adsorção: Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson. O modelo de Langmuir foi o modelo selecionado para ajuste dos dados de equilíbrio para o sistema zeólita-zinco. A operação de adsorção apresentou um tempo de equilíbrio de 14 h e capacidade máxima de incorporação $q_e = 2,99 \text{ mmol Zn}^{2+}/\text{g zeólita}$. A partir dos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente, uma proposta de tratamento do efluente galvânico foi elaborada, empregando o processo de adsorção. Nos testes com o efluente real, a operação de adsorção apresentou uma eficiência de remoção de íons zinco de 94%. Na operação de adsorção, elevando-se a massa de material adsorvente e o número de ciclos de operação, observou-se uma eficiência muito baixa de remoção de íons zinco a partir da saturação da matriz zeolítica. O processo de adsorção proposto, mostrou-se insuficiente para atender os limites de concentração de zinco estabelecidos pela legislação ambiental. O processo de adsorção utilizando zeólita 4A como adsorvente, pode ser implementado na ETE da empresa em estudo, necessitando de um tratamento complementar.

Palavras-chave: zeólita 4A, efluentes galvânicos, processo de adsorção, íons zinco.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1 – Rede tridimensional (4:2)	14
Figura 3.2 – Fluxograma das etapas de síntese da zeólita 4A.....	17
Figura 3.3 – Análise de DRX da zeólita 4A	18
Figura 3.4 – Imagem em MEV da zeólita 4A, com aumento de 5000 vezes	19
Figura 3.5 – Distribuição de tamanho de partícula da zeólita 4A	19
Figura 3.6 – Geração de poluentes em processos de galvanoplastia	22
Figura 3.7 – Isotermas de adsorção	26
Figura 4.1 – Etapas do processo galvânico da empresa em estudo	33
Figura 4.2 – Coleta do efluente galvânico	34
Figura 5.1 – Ensaio para determinação do tempo de equilíbrio	39
Figura 5.2 – Ensaios de adsorção isotérmica.....	40
Figura 5.3 – Amostras dos ensaios de adsorção	40
Figura 5.4 – Isotermas de equilíbrio da adsorção de zinco pela zeólita 4A.....	41
Figura 5.5 – Ensaio de adsorção no efluente, simulando em único estágio.....	43
Figura 5.6 – Concentração de zinco no efluente (C_e) vs. massa de zeólita (m).....	44
Figura 5.7 – Ensaio de adsorção no efluente, simulando em multiestágios	44
Figura 5.8 – Fluxograma de ETE da empresa em estudo	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Reagentes utilizados na síntese de zeólitas.....	16
Tabela 3.2 – Análise de FRX da zeólita 4A.....	18
Tabela 3.3 – Composição dos banhos de deposição de zinco.....	21
Tabela 4.1 – Planejamento experimental para os ensaios de adsorção	31
Tabela 4.2 – Planejamento experimental para o tratamento do efluente	35
Tabela 5.1 – Valores de SSE de cada modelo utilizado.....	41

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação brasileira de normas técnicas
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DRX	Difração de Raios-X
ETE	Estação de tratamento de efluentes
FRX	Fluorescência de Raios-X
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
NBR	Nomenclatura de normas da ABNT
MATLAB	Matrix Laboratory
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MS	Ministério da Saúde
PCA	Policloreto de alumínio
SSE	Soma dos quadrados dos erros
UV-Vis	Ultravioleta visível

LISTA DE SÍMBOLOS

A – Absorbância

a_L – Constante da isoterma de Langmuir $((L \cdot mg)^{-1})$ ou $((L \cdot mmol)^{-1})$

a_R – Constante da isoterma de Redlich-Peterson $((L \cdot mg)^{-b_R})$ ou $((L \cdot mmol)^{-b_R})$

b_R – Intensidade de adsorção

C_0 – Concentração inicial de íons zinco na solução (mg/L) ou (mmol/L)

C_e – Concentração de íons zinco (adsorvato) no equilíbrio (mg/L) ou (mmol/L)

C_t – Concentração de íons zinco na solução em um tempo específico (mg/L) ou (mmol/L)

K_F – Constante de Freundlich

K_L – Constante da isoterma de Langmuir (L/mg) ou (L/mmol)

K_R – Constante da isoterma de Redlich-Peterson ($L \cdot g^{-1}$)

m – Massa de zeólita (adsorvente) empregada na adsorção (g)

n – Valência do cátion M

n' – Intensidade de adsorção

pH – Potencial hidrogeniônico

q_e – Quantidade de soluto adsorvido (íons zinco) por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g) ou (mmol/g)

q_t – Quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente em um tempo específico (mg/g) ou (mmol/g)

t – tempo de operação do processo de adsorção (h)

V – Volume da solução (L)

$[Zn^{2+}]$ – Concentração de íons zinco (mg/L)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	13
2.1 GERAL	13
2.2 ESPECÍFICOS	13
3 REFERENCIAL TEÓRICO	14
3.1 ZEÓLITAS	14
3.1.1 Síntese de zeólitas	15
3.1.2 Caracterização de zeólitas	17
3.2 A INDÚSTRIA DE GALVANOPLASTIA.....	20
3.2.1 Processo de zincagem	20
3.2.2 Efluentes gerados no processo de zincagem	21
3.3 TRATAMENTO DE EFLUENTES.....	22
3.3.1 Precipitação química	24
3.3.2 Adsorção	24
3.4 ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO PARA ADSORÇÃO ISOTÉRMICA	25
3.4.1 Modelo de Langmuir	27
3.4.2 Modelo de Freundlich	28
3.4.3 Modelo de Redlich-Peterson	28
4 METODOLOGIA	29
4.1 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	29
4.1.1 Curva analítica para a análise de zinco	29
4.1.2 Determinação do tempo de equilíbrio para a adsorção isotérmica	30
4.1.3 Ensaio de adsorção isotérmica	31
4.2 TRATAMENTO DO EFLUENTE REAL	32
4.2.1 Processo galvânico da empresa e coleta da amostra de efluente	32
4.2.2 Tratamento do efluente com zeólita 4A	34
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
5.1 MODELAGEM DE EQUILÍBRIO.....	38
5.2 REMOÇÃO DE ZINCO DO EFLUENTE.....	42
6 CONCLUSÃO	47
6.1 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	48
REFERÊNCIAS	49

1 INTRODUÇÃO

Os riscos ambientais dos metais pesados estão associados à sua toxicidade e bioacumulação em seres vivos. De acordo com numerosos estudos, a contaminação das águas e do solo está associada à atividade antropogênica, sendo a principal fonte de contaminação (WEI; YANG, 2010).

As principais atividades geradoras de efluentes contaminados com metais pesados estão presentes nas indústrias de metais, desde os processos siderúrgicos para a obtenção de aço até os tratamentos de superfície (galvanoplastia), os quais visam reduzir os efeitos da corrosão da peça metálica. Além da galvanoplastia, processos como a produção de tintas e pigmentos, as operações de curtumes, o desenvolvimento de material antimicrobiano e de baterias também possuem metais pesados em seus efluentes. Os processos de galvanoplastia, principalmente quando realizados por empresas de pequeno porte, são responsáveis por uma parcela considerável da contaminação dos recursos hídricos por metais pesados. Algumas dessas indústrias lançam seus efluentes em corpos de água e receptores sem realizar o tratamento necessário (RIANI, 2008).

A galvanoplastia é o processo de deposição metálica em peças, por meio de banhos químicos ou eletroquímicos, a partir de soluções aquosas que contêm metais, tais como, o cromo, o níquel, o cobre, o zinco, entre outros, seguidos de lavagem. Os efluentes gerados no processo de galvanoplastia contêm teores de metais pesados acima dos limites que a legislação permite. O reuso das águas de lavagens minimiza a demanda de água de mananciais e diminui significativamente a quantidade de efluentes lançados nas redes públicas de esgoto ou rios (VALENZUELA, 1999; VAZ, 2009).

Os principais contaminantes presentes nos efluentes das indústrias de galvanoplastia são: cromo, zinco, níquel, cobre, cádmio, e prata, os quais, usualmente, são utilizados no revestimento de superfícies. No presente trabalho, optou-se por estudar a remoção de zinco de efluente proveniente do processo de zincagem.

A coagulação, floculação e precipitação são métodos importantes para o tratamento de efluentes industriais (FU e WANG, 2011). Entretanto, estes métodos não possuem boa eficiência para remover metais pesados de águas residuais. Uma

maior eficiência de remoção de metais pesados requer, ocasionalmente, outras técnicas de tratamentos (CHANG e WANG, 2007). A adsorção consiste em uma operação unitária na qual um adsorvente sólido retém partículas de soluto em sua estrutura porosa, reduzindo a concentração do componente em um fluido. O processo de adsorção pode ser empregado na remoção de metais pesados, tendo como vantagens seu custo, relativamente baixo, e sua alta eficiência.

As zeólitas do tipo 4A são estruturas cristalinas formadas por aluminossilicatos hidratados, e tendo o sódio como cátion trocável (MELO, 2013). Possui uma razão Si/Al igual a 1, sendo uma das zeólitas com maior capacidade de troca catiônica (XU et al., 2007). Outras características importantes são o seu menor custo, quando comparada com outras técnicas de remoção de metais pesados, e a possibilidade de realizar a síntese a partir de materiais encontrados na natureza ou ainda por resíduos.

O presente trabalho visa modelar os dados de equilíbrio da adsorção isotérmica de zinco por adsorvente zeolítico, determinando a capacidade máxima de adsorção de soluto para a operação. As informações serão utilizadas para elaborar uma proposta de tratamento de efluente real, em uma indústria de galvanoplastia por meio de adsorção, empregando zeólitas 4A como material adsorvente.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Modelar os dados de equilíbrio isotérmico para a adsorção de zinco por zeólita 4A, avaliando o processo como uma proposta para o tratamento de efluentes de indústrias de galvanoplastia.

2.2 ESPECÍFICOS

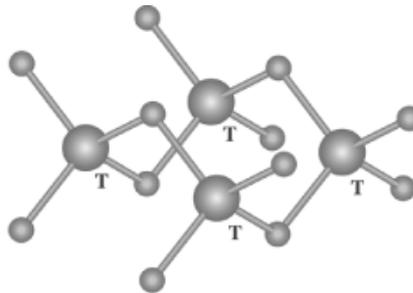
- Promover ensaios de adsorção de zinco, tendo zeólita 4A como sólido adsorvente.
- Determinar os tempos de equilíbrio para a adsorção de zinco pela zeólita 4A.
- Modelar matematicamente os dados de equilíbrio para adsorção isotérmica de zinco, utilizando os modelos teóricos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson.
- Avaliar a eficiência das zeólitas 4A na remoção de zinco de efluente real da indústria de galvanoplastia.
- Elaborar uma proposta para o tratamento de efluente de uma indústria de galvanoplastia, em escala reduzida, que atenda aos limites de zinco estabelecidos pelo CONAMA.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 ZEÓLITAS

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos e alcalinos terrosos, estruturados em redes cristalinas tridimensionais, compostas de tetraedros do tipo TO_4 (onde T pode ser Si, Al, Fe, P, Ti, entre outras espécies químicas) unidos nos vértices através de átomos de oxigênio conforme mostrado na Figura 3.1. A cristalização das zeólitas é um processo frequentemente controlado pela nucleação e a estrutura que os cristaliza pode ser fortemente dependente dos cátions de compensação presentes nos géis (MURPHY et al., 1995; SMART et al., 2005; BRAGA e MORGON, 2007).

Figura 3.1 – Rede tridimensional (4:2).



Fonte: BRAGA e MORGON, 2007.

A estrutura da zeólita apresenta poros e cavidades interconectados de dimensões moleculares, nos quais se encontram cátions metálicos substituíveis, moléculas de água ou outros adsorvatos e sais. Este tipo de estrutura microporosa resulta em uma superfície interna muito alta para a zeólita, quando comparada a sua superfície externa, conferindo propriedades de adsorção, troca iônica e catálise ao material (GIANNETTO, 2000; SMART et al., 2005).

As zeólitas em geral, podem ser representadas pela fórmula empírica descrita pela Equação 3.1:

$$\left(\frac{x}{n}\right) M[(AlO_2)_x (SiO_2)_y] \cdot w (H_2O) \quad (3.1)$$

onde n representa a valência do cátion M , w é o número de moléculas de água, x é o número total de tetraedros de SiO_4 por célula unitária, y é o número total de tetraedros de AlO_4 por célula unitária e a razão x/y atômica Si/Al, que pode variar de 1 até infinito (GUINET e RIBEIRO, 2004).

Milton e Breck relataram a descoberta das zeólitas A e X em 1959. Desde então novas estruturas zeolíticas foram descobertas, porém as zeólitas do tipo A ainda tem grande importância acadêmica e comercial (AUERBACH et al., 2003).

Atualmente a zeólita A tem grande importância industrial, podendo ser aplicada em diversas áreas, tais como aditivos em detergentes, adsorventes e até mesmo na produção de ração animal. Sua estrutura cristalina é formada a partir de aluminossilicatos hidratados, tendo o sódio como cátion trocável (MELO, 2013).

Normalmente a zeólita A é sintetizada sob a forma sódica. De acordo com Breck (1974), as zeólitas A ainda podem ser sintetizadas sob outras formas catiônicas, preparadas por troca iônica em solução aquosa. Em geral, uma zeólita A possui uma razão Si/Al igual a 1, sendo uma das zeólitas com maior capacidade de troca catiônica (XU et al., 2007).

Devido à posição que os cátions ocupam na estrutura zeolítica, o diâmetro efetivo do poro pode variar dependendo do tipo de cátion de compensação. Se o cátion é o potássio (K^+), o diâmetro efetivo do poro é de aproximadamente 3\AA e a zeólita é conhecida como zeólita 3A; se o cátion é o sódio (Na^+), a abertura é de 4\AA a zeólita é do tipo 4A; e ainda se é compensada pelo cálcio (Ca^{+2}), o diâmetro é de aproximadamente 5\AA e a zeólita é conhecido como zeólita do tipo 5A. Cada um desses materiais citados apresentam uma aplicação industrial específica, sendo principalmente utilizados como trocadores iônicos e como adsorventes (MELO, 2013).

3.1.1 Síntese de zeólitas

As zeólitas podem ser produzidas a partir de materiais sintéticos, naturais ou residuais, que contenham sílica e alumina em suas composições. Estes materiais devem ser submetidos a tratamento alcalino para a obtenção da zeólita (SHOUMKOVA, 2011).

Segundo Breck (1974), as misturas reacionais podem ter composição química variada, e são mantidas sob condições de temperatura e pressão constantes, durante o período de sua síntese, em presença de excesso de água.

A composição dos reagentes que participam da reação hidrotérmica é formada por uma fonte de sílica, uma fonte de alumina, um agente mineralizante e uma fonte de cátions de compensação (MELO, 2013). Alguns dos principais reagentes utilizados na síntese hidrotermal de zeólitas metaestáveis são descritas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Reagentes utilizados na síntese de zeólitas.

Fontes de alumina	Aluminatos metálicos; hidróxidos e óxidos de alumínio; sais de alumínio; vidros; sedimentos; minerais (feldspatos, argilas, outras zeólitas).
Fontes de sílica	Silicatos; vidros solúveis; sílica sol; sílica gel; ésteres de silício; minerais (feldspatos, argilas, outras zeólitas); basaltos e misturas de minerais;
Fontes de cátions de compensação	Hidróxidos de metais alcalinos; óxidos e hidróxidos de metais; alcalino-terrosos; outros óxidos e hidróxidos; sais (fluoretos, boratos, carbonatos, fosfatos, sulfatos); bases orgânicas e NH_4OH ; silicatos e aluminatos solúveis;

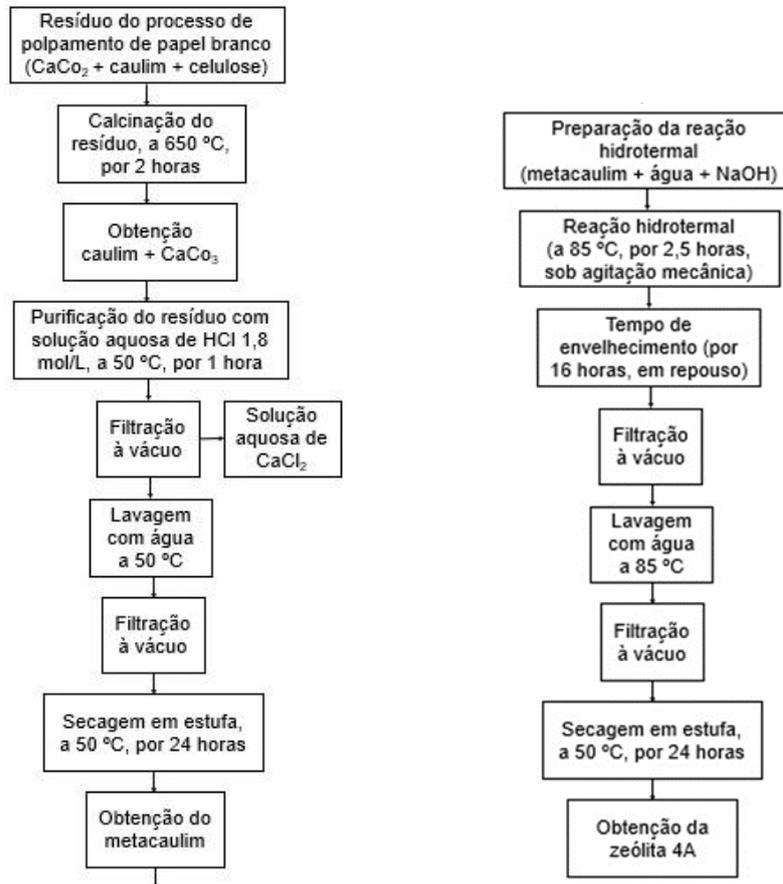
Fonte: GIANETTO, 2000.

A cristalização das zeólitas ocorre em três etapas distintas: a nucleação, crescimento e esgotamento. A etapa de nucleação inicia durante a reação hidrotermal, e as etapas de crescimento e esgotamento ocorrem normalmente durante o tempo de envelhecimento (CUNDY e COX, 2003).

Melo (2013) desenvolveu uma zeólita 4A a partir de resíduos do processo de polpamento de papel branco. Esse resíduo é constituído essencialmente por carbonato de cálcio (CaCO_3), caulim e celulose. A partir da calcinação do resíduo obteve-se o metacaulim. Após a obtenção do metacaulim, iniciou-se o processo de reação hidrotermal do metacaulim com um meio alcalino aquoso para a síntese de zeólita 4A. Para a reação hidrotermal, o metacaulim foi adicionado a água e hidróxido de sódio. A mistura reacional foi feita sob agitação mecânica. No tempo de envelhecimento a mistura reacional permaneceu em repouso.

O fluxograma do processo de obtenção da zeólita 4A, segundo Melo (2013), é descrito resumidamente na Figura 3.2.

Figura 3.2 – Fluxograma das etapas de síntese da zeólita 4A.



Fonte: MELO, 2013.

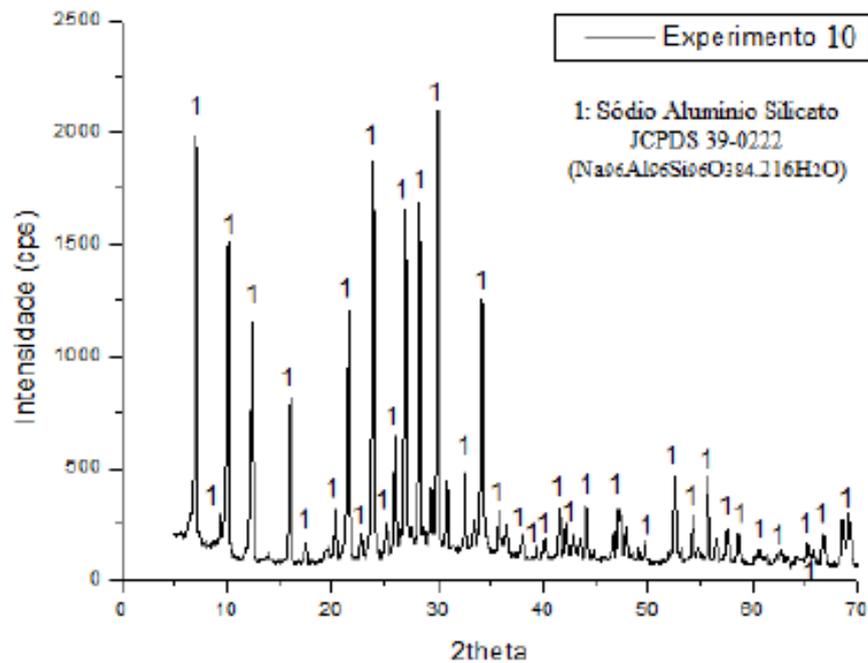
3.1.2 Caracterização de zeólitas

A etapa de caracterização constitui uma ferramenta importante para conhecer as características físicas e químicas de materiais zeolíticos. As características físico-químicas de zeólitas podem ser obtidas por análise de composição química, mineralógica, morfologia e distribuição do número de partículas.

Melo (2013) realizou a caracterização físico-química da zeólita 4A por difração de raios X (DRX), espectroscopia de fluorescência de raio X (FRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e granulometria a laser.

A Figura 3.3 apresenta a análise de DRX da zeólita 4A.

Figura 3.3 – Análise de DRX da zeólita 4A.



Fonte: MELO, 2013.

De acordo com o resultado de DRX, a única fase presente é de zeólita 4A, o Card é o de número 39-0222 (*Sodium Aluminium Silicate Hydrate*), e sua fórmula molecular é $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384} \cdot 216\text{H}_2\text{O}$.

A Tabela 3.2 apresenta a análise de FRX da zeólita 4A.

Tabela 3.2 – Análise de FRX da zeólita 4A.

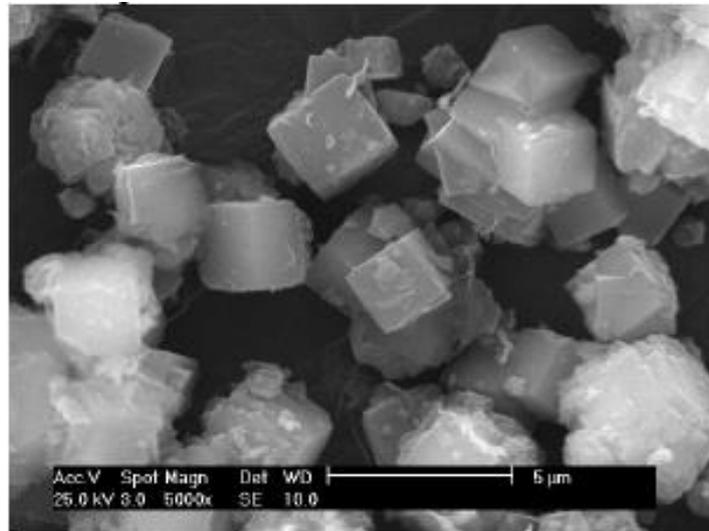
Analitos	Teor (%)
Al_2O_3	26,63
CaO	3,05
Fe_2O_3	1,19
K_2O	0,32
MgO	1,18
MnO	0,01
Na_2O	16,84
P_2O_5	0,20
SiO_2	38,90
TiO_2	1,47
Perda ao fogo	10,20

Fonte: MELO, 2013.

O resultado da análise de FRX mostra que o material zeolítico é constituído essencialmente por silicato, aluminato e sódio, composição típica de uma zeólita 4A.

A Figura 3.4 apresenta a análise de MEV da zeólita 4A.

Figura 3.4 – Imagem em MEV da zeólita 4A, com aumento de 5000 vezes.

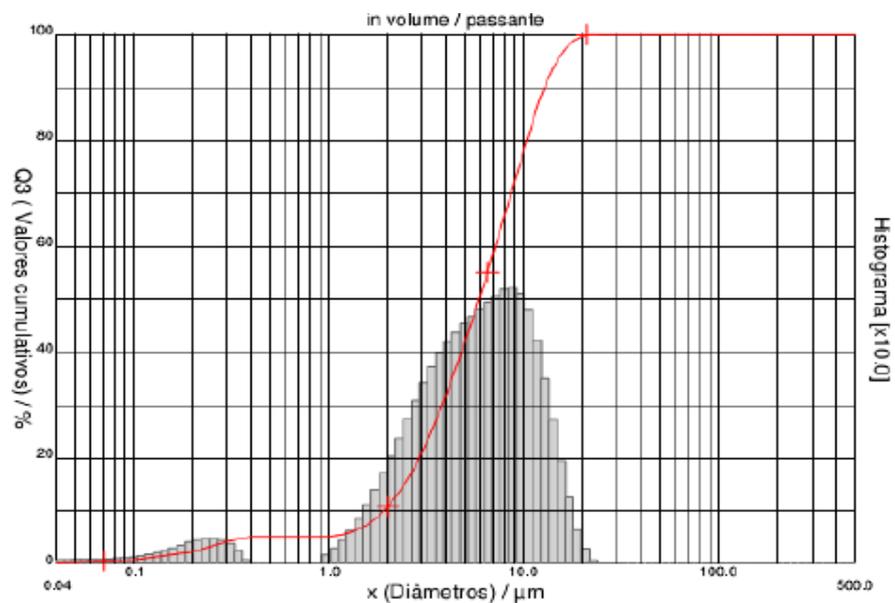


Fonte: MELO, 2013.

A zeólita sintetizada apresenta morfologia cúbica típicas de zeólitas 4A, sua célula unitária é do tipo cúbica de corpo simples, e o tamanho dos cristais formados está relacionado diretamente com o tempo de envelhecimento.

A Figura 3.5 apresenta o gráfico da distribuição de tamanho de partícula da zeólita 4A.

Figura 3.5 – Distribuição de tamanho de partícula da zeólita 4A.



Fonte: MELO, 2013.

O diâmetro médio de partícula é de 6,67 μm . Esse valor encontrado está bem próximo do valor teórico para a zeólitas 4A (XU et al., 2007).

3.2 A INDÚSTRIA DE GALVANOPLASTIA

A galvanoplastia é o processo de depositar diversas camadas metálicas de metais nobres em objetos metálicos não nobres, com a finalidade de proteger o metal base dos efeitos da corrosão, aumentar a durabilidade do material, melhorar as propriedades mecânicas e superficiais, ou para fins estéticos-decorativos. Paralelamente, a galvanoplastia trata ainda de materiais não-condutores, como cerâmicas e polímeros (PEREIRA, 2008; PEREZ et al., 2014; CARRARA, 1997).

O processo de galvanoplastia é constituído basicamente por uma sequência de banhos químicos e eletroquímicos seguidos de lavagens com água. De acordo com as características do material a ser galvanizado, são necessárias outras formas de pré-tratamentos. Para cada caso específico, deve haver um fluxograma de processo diferente. Em geral, as soluções ácidas e alcalinas de limpeza são descartadas, já os banhos eletroquímicos raramente são descartados. Eles voltam ao processo, exceto se houverem contaminações que impossibilitam a sua recuperação (CARRARA, 1997).

3.2.1 Processo de zincagem

De acordo com Buzzoni (1991), o processo de deposição do metal no qual o zinco é o metal protetor é denominado de zincagem.

A deposição de zinco na superfície dos metais pode ser feita eletroliticamente ou quimicamente. O processo eletrolítico ocorre por meio da imersão do metal em banhos de deposição, sendo mais empregado quando a peça em aquecimento pode sofrer deformações. O processo de zincagem a fogo, em temperaturas entre 430 e 460 $^{\circ}\text{C}$, é um processo típico de deposição química (PEREIRA, 2008).

Segundo Pernambuco (2011), os banhos de zinco utilizados nos processos de zincagem são classificados como: (i) eletrolíticos alcalinos cianídricos; (ii)

eletrolíticos alcalinos sem cianeto; (iii) banhos neutros; (iv) banhos de sulfatos de baixa acidez; (v) banhos de sulfatos de alta acidez; (vi) banhos de fluorboratos de zinco e (vii) banhos de cloretos de zinco. Gentil (1996) cita outro processo muito utilizado na indústria de galvanoplastia, o processo de imersão a quente.

A composição dos banhos típicos de deposição de zinco é descrita na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Composição dos banhos de deposição de zinco.

Soluções	Composição	Concentrações (g/L)
Alto cianeto	Zn ²⁺	20 – 49
	NaCN	40 – 140
	NaOH	60 – 120
Baixo cianeto	Zn ²⁺	5 – 15
	NaCN	5 – 15
	NaOH	70 – 100
Cloreto	Zn ²⁺	20 – 30
	Cloreto	120 – 140
KCl	Zn ²⁺	30 – 40
	Cloreto total	120 – 160
	H ₃ BO ₃	25 – 30

Fonte: PERNAMBUCO, 2011.

Os banhos de zinco, de modo geral, são constituídos por sais condutores, agentes complexantes e soluções portadoras do metal (HERNANDEZ, 2015).

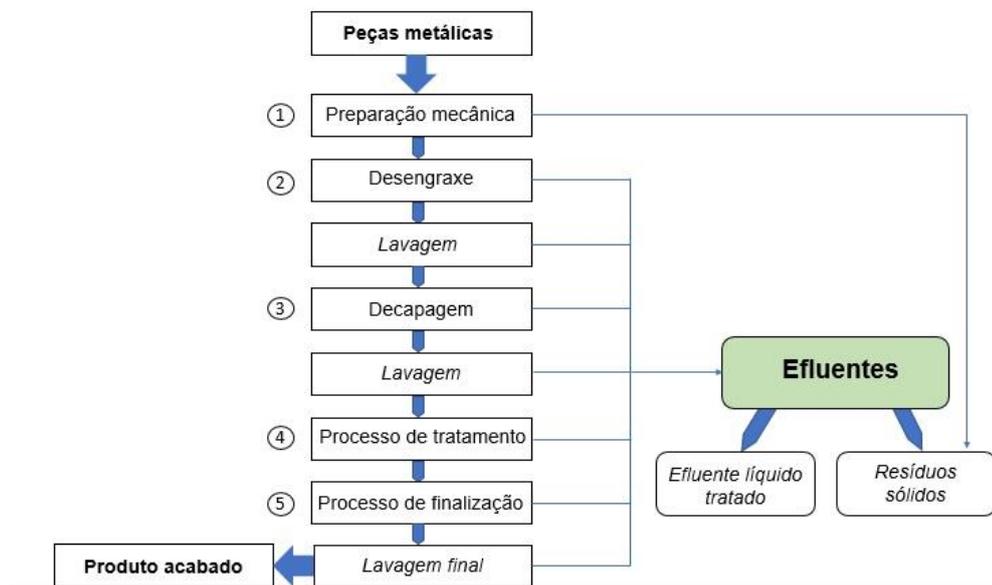
3.2.2 Efluentes gerados no processo de zincagem

O zinco é um elemento essencial para o metabolismo humano, porém altas concentrações de zinco nas águas podem causar danos. Quando ingeridas e bioacumuladas por organismos aquáticos, as espécies químicas de zinco podem entrar na cadeia alimentar e chegar ao homem, trazendo efeitos tóxicos e prejudiciais à saúde humana. A presença de zinco no meio ambiente pode ocorrer através de processos naturais e antropogênicos, os quais se destacam as indústrias de galvanoplastia, produção de ferro e aço, entre outros (IZIDORO, 2008).

No processo galvânico, as peças metálicas são lavadas diversas vezes por imersão em banhos de lavagem. O maior volume de efluentes contendo metais pesados é oriundo dessas etapas. Devido à presença de concentrações elevadas de metais nos efluentes, os mesmos devem ser submetidos a tratamento prévio antes do descarte para o meio ambiente (NETO et al., 2008).

A Figura 3.6 mostra os pontos de geração de poluentes em processos típicos de galvanoplastia.

Figura 3.6 - Geração de poluentes em processos de galvanoplastia.



Fonte: Adaptado e modificado de PERNAMBUCO, 2011.

Padrões de concentração de metais tóxicos para classificação de águas naturais e para o lançamento de efluentes em corpos receptores de água são estabelecidos pela legislação ambiental vigente no país de acordo com o CONAMA, em sua Resolução nº. 430 de 2011. A Portaria nº 2914 de 2011 do MS estabelece valores máximos permitidos de metais para água de consumo humano e o seu padrão de potabilidade.

Segundo a Resolução nº 430/11 do CONAMA, a concentração máxima de zinco permitida em efluentes tratados é de 5 mg/L.

3.3 TRATAMENTO DE EFLUENTES

Os processos de tratamentos de efluentes industriais tem por objetivos atender a legislação ambiental vigente. Os processos podem ser classificados em físicos, químicos e biológicos e são classificados em função da natureza dos poluentes a serem removidos.

Vaclavick (2010) descreve os principais estágios de tratamentos em uma ETE:

(I) Tratamento Preliminar: esta etapa destina-se a remoção de sólidos sedimentáveis grosseiros e sólidos com diâmetros superiores a 1 mm. Estes sólidos são removidos em peneiras ou grades, dependendo do diâmetro.

(II) Tratamento Primário: nesta etapa procede-se a equalização da carga do efluente a partir de um tanque de equalização e adição de produtos químicos. A separação das partículas líquidas ou sólidas é feita por processos de por sedimentação ou flotação, ou pela associação de coagulação e floculação química.

(III) Tratamento Secundário: esse tratamento tem como objetivo remover a matéria orgânica dissolvida e matéria orgânica em suspensão. Neste tipo de tratamento, podem ser utilizados dois sistemas biológicos: os aeróbios (adequados a quase todos os tipos de efluentes) e os anaeróbios (indicados para a indústria que geram efluentes sem grandes variações em suas características).

(IV) Tratamento Terciário: neste estágio ocorre a remoção dos poluentes específicos (usualmente tóxicos) e/ou a remoção complementar de poluentes não suficientemente removidos pelos tratamentos anteriores. Destina-se à melhoria da qualidade dos efluentes tratados pelas remoções de cor residual, metais pesados, nitrogênio, fósforo, etc.

Normalmente, os efluentes da indústria de galvanoplastia são tratados por processos físico-químicos. Dentre os mais utilizados, destacam-se a precipitação química seguida de coagulação/floculação e decantação, na remoção dos metais dissolvidos em efluentes líquidos. Neste processo, partículas finas são agregadas em partículas maiores passíveis de sedimentação. Em sua maioria, as indústrias de galvanoplastia utilizam o hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) como o agente precipitante, para remover os metais dissolvidos presentes no efluente. Um tratamento complementar é necessário após a precipitação química, os mais usuais são a coagulação/floculação e a decantação (PERINI et al., 2014).

3.3.1 Precipitação química

De acordo com Barakat (2011), a precipitação química é um processo amplamente utilizado na remoção de efluentes inorgânicos. A operação é realizada sob condições de pH básico (pH 11), onde os íons metálicos são precipitados através de uma reação química com um agente precipitante. Normalmente, o metal precipitado da solução está na forma de hidróxido. A Equação 3.2 apresenta a equação geral para uma reação de precipitação química:



onde M^{2+} representa os íons metálicos em solução, OH^{-} representa o agente precipitante e $M(OH)_2$ o hidróxido metálico insolúvel.

A precipitação química é um dos processos mais utilizados industrialmente para o tratamento de efluentes, pois é um processo relativamente simples e de baixo custo. Porém a ocorrência de reações paralelas em função da composição química do efluente, a superdosagem do agente precipitante, reduzindo a eficiência do tratamento e levando à formação de hidrocomplexos solúveis, e também a necessidade de uma etapa de tratamento subsequente de coagulação-floculação, elevando os custos do processo, são as principais desvantagens do processo de precipitação química (NETO et al., 2008).

3.3.2 Adsorção

Na adsorção, espécies químicas que estão presentes em um fluido, líquido ou gasoso, concentram-se sobre uma superfície sólida. A adsorção é um processo de transferência de massa, na qual o material sólido sobre o qual ocorre a adsorção é conhecido como adsorvente, e a espécie química transferida da fase fluida para a estrutura do sólido é denominada adsorvato (ANTUNES, 2012; BERTOLINI, 2014).

O fenômeno da adsorção é baseado na interação entre adsorvente e adsorvato, e depende da composição destas duas substâncias. As propriedades de cada adsorvente são específicas, e sua seleção é feita considerando a sua estrutura porosa. Quanto maior a porosidade dos adsorventes, maior é a área de contato entre as fases (GUPTA et al., 2009).

Os processos de adsorção ainda podem ter interações de natureza física e química. Na adsorção física ou fisissorção, o adsorvato interage com o material por meio de forças de van der Waals (dispersão-repulsão) e interações eletrostáticas, incluindo a polarização. Na adsorção química ou quimissorção, as interações são decorrentes de ligações químicas (iônicas ou covalentes) entre a superfície do adsorvente e o material adsorvido. A quimissorção ocorre somente como monocamada e as substâncias ligadas quimicamente à superfície sólida são dificilmente removidas. No processo de adsorção ambas as interações podem ocorrer simultaneamente, dependendo das condições do processo (BERTOLINI, 2014).

O processo de adsorção depende de vários fatores: (i) distribuição do tamanho dos poros; (ii) da área superficial; (iii) da natureza e concentração do adsorvato; (iv) temperatura; (v) do pH da solução; (vi) da natureza e massa do adsorvente; (vii) substâncias interferentes e (viii) da velocidade de agitação (GRASSI et al., 2012; IZIDORO, 2008).

A eficiência dos adsorventes utilizados em processos de tratamentos de água e de efluentes é avaliada pelo o estudo da cinética de adsorção de metais em soluções aquosas através de sólidos porosos (CIOLA, 1981).

A remoção dos metais poluentes ocorre rapidamente quando a cinética de adsorção apresenta uma velocidade alta. A composição desses adsorventes e, principalmente, a sua seletividade aos íons metálicos que serão adsorvidos são diretamente responsáveis pela remoção dos poluentes (GUPTA et al., 2009).

A utilização de adsorventes não convencionais de baixo custo pode viabilizar o uso de processos de adsorção para o tratamento de efluentes ricos em metais tóxicos. O estudo das isotermas de adsorção fornece a capacidade de remoção de adsorvatos por diferentes materiais adsorventes (IZIDORO, 2008).

Segundo Rao et al. (2006), zeólitas do tipo 4A são excelentes sorventes para a captação de íons Zn^{2+} e Cd^{2+} em soluções aquosas.

3.4 ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO PARA ADSORÇÃO ISOTÉRMICA

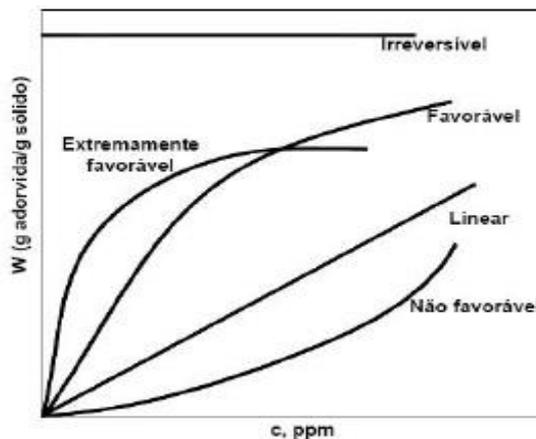
Para avaliar os processos de adsorção, usualmente, os dados experimentais do comportamento cinético do adsorvente devem ser apresentados na forma de curvas de ruptura e de isotermas de adsorção. Essas isotermas são curvas

que, a uma dada temperatura, relacionam uma quantidade de substância adsorvida com a concentração de equilíbrio de uma solução.

O equilíbrio de adsorção monocomponente é estabelecido a partir da relação entre a quantidade de sorvato adsorvido no sólido e a concentração do sorvato na fase fluida. Essa relação de equilíbrio, ocorre devido ao contato entre um sorvato e um adsorvente sólido. As isotermas mais complexas são formadas pelo equilíbrio de adsorção multicomponente, e ocorrem quando dois ou mais sorvatos estão presentes em um sistema, com a possibilidade de ocuparem a mesma superfície adsorvente. Neste caso, as interações que ocorrem entre diferentes espécies de sorvatos existentes na fase fluida são de fundamental importância (MELO, 2009).

As formas mais comuns de isotermas são representadas pela figura 3.7.

Figura 3.7 – Isotermas de adsorção.



Fonte: MCCABE et al., 1993.

Quando a quantidade que é adsorvida é proporcional à concentração do fluido, a isoterma passa pela origem, sendo esse comportamento característico de uma isoterma linear. Quando grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas em baixas concentrações de solutos, as isotermas apresentam curvas côncavas, denominadas favoráveis. As isotermas convexas são classificadas como desfavoráveis, devido à sua baixa eficiência de remoção em baixas concentrações (BERTOLINI, 2014).

As isotermas podem ser aplicadas a modelos matemáticos na forma linearizada ou por equações simples que relacionam diretamente o volume adsorvido em função da concentração do adsorvato, possibilitando que as constantes sejam determinadas por regressão linear. Os modelos mais utilizados para descrever os

processos de adsorção para tratamentos de águas e efluentes são os modelos de Langmuir e Freundlich (BERTOLINI, 2014).

Além dos dois modelos citados anteriormente, o modelo de Redlich-Peterson também pode ser utilizado para descrever os processos de adsorção.

3.4.1 Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir descreve quantitativamente a formação de uma monocamada de adsorvato sobre a superfície do adsorvente. No momento em que há a formação dessa monocamada o processo de adsorção se encerra e o modelo representa o equilíbrio na distribuição de adsorvato entre as fases sólida e a fase líquida (RANGABHASHIYAM et al., 2014).

O modelo teórico de Langmuir é baseado nas seguintes hipóteses: (i) adsorção na monocamada; (ii) a adsorção ocorre em sítios específicos homogêneos no adsorvente; (iii) somente um soluto ocupa um sítio e nenhuma adsorção pode ocorrer no sítio ocupado; (iv) a energia de ativação é constante e não depende do grau de ocupação dos centros ativos do adsorvente; (v) a força de atração intermolecular diminui rapidamente com a distância; (vi) o adsorvente possui uma capacidade finita para o soluto; (vii) todos os sítios são idênticos e possuem energia equivalente; (viii) o adsorvente é estruturalmente homogêneo e (ix) não existe interação entre as moléculas adsorvidas sobre os sítios vizinhos.

Seguindo suas hipóteses Langmuir representou a Equação 3.3:

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (3.3)$$

onde q_e representa a quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g), K_L é a constante da isoterma de Langmuir (L/mg), C_e é a concentração de adsorvato no equilíbrio (mg/L) e onde a_L representa uma segunda constante da equação de Langmuir ((L·mg)⁻¹).

Esta equação de adsorção isotérmica tem sido frequentemente utilizada no estudo do equilíbrio em processos de adsorção, entretanto, essa isoterma de Langmuir não descreve o mecanismo de adsorção (LIU e LIU, 2008).

3.4.2 Modelo de Freundlich

Segundo Rangabhashiyam et al. (2014), o Modelo isotérmico de Freundlich é uma equação empírica usada para descrever a adsorção multicamada com a interação entre as moléculas adsorvidas. O modelo se aplica à adsorção sobre superfícies heterogêneas por uma distribuição de energia uniforme e adsorção reversível. A equação empírica implica que a energia de adsorção decai exponencialmente conforme os centros disponíveis para a adsorção vão sendo ocupados no adsorvente. Ainda, as constantes de Freundlich são constantes empíricas e dependem de muitos fatores do meio:

$$q_e = K_F C_e^{1/n'} \quad (3.4)$$

onde K_F é a constante de Freundlich e n' representa a intensidade de adsorção.

Quanto maior o valor do expoente $1/n'$ da equação, maior será a interação entre adsorvato e adsorvente. Alguns autores consideram esse modelo mais realista e um pouco mais complexo (GRAY e DO, 1989).

3.4.3 Modelo de Redlich-Peterson

Em 1959, Redlich e Peterson propuseram uma isoterma que possui características das isotermas de Langmuir e de Freundlich (Equação 3.5):

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^{b_R}} \quad (3.5)$$

onde K_R (L/g) e a_R ((L·mg)^{-b_R}) são constantes da isoterma de Redlich-Peterson, e b_R representa a intensidade de adsorção.

Se o expoente b_R possui valor 1, a equação de Redlich-Peterson se reduz ao modelo de Langmuir, ao mesmo que, quando o termo $a_R C_e^{b_R}$ é muito maior que 1, o modelo se aproxima da equação de Freundlich. Liu e Liu (2008) relatam que a equação de Redlich-Peterson tem sido empregada na adsorção de íons zinco por diferentes adsorventes.

4 METODOLOGIA

4.1 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

4.1.1 Curva analítica para a análise de zinco

Para a determinação da capacidade máxima de incorporação de zinco por meio das isotermas de adsorção é necessária a realização de medidas de concentração de zinco nas soluções. O espectrofotômetro UV-Vis da marca KASUAKI, modelo IL-592, foi utilizado para determinar a concentração de zinco em todos os ensaios realizados neste estudo.

Uma curva analítica para esta técnica relaciona concentrações conhecidas com medidas de absorvância ou transmitância. Para a construção da curva analítica e análise de zinco, em primeiro momento, foram realizadas leituras das absorvâncias a partir de soluções contendo fonte de íons zinco com concentrações conhecidas.

Para o preparo das soluções de zinco, utilizou-se nitrato de zinco hidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) P.A., da marca Vetec, com 99,0% de pureza, como sal fornecedor de zinco.

As concentrações de zinco de cada solução foram determinadas pelo método Zincon, via espectrofotometria UV-Vis. O zinco forma um complexo azul com 2-carboxi-2-hidroxi-sulfoformazil benzeno (Zincon) em solução tamponada em pH 9,0. Outros metais pesados também formam complexos coloridos com Zincon. Cianeto é adicionado ao complexo de zinco e outros metais pesados. Ciclohexanona é adicionada ao zinco livre de forma seletiva a partir do seu complexo com cianeto, de modo que possa ser complexada com Zincon para formar uma cor azul. A cor desenvolvida na complexação de zinco é estável (RICE, 2012).

No estudo de Rice (2012), o método Zincon de análise de zinco foi certificado com a realização de uma análise com nove replicatas, com um desvio padrão relativo de 0,96% e um erro relativo de 0,15%. O erro relativo encontrado comparando com os resultados da análise de absorção atômica da mesma amostra foi de - 1,0%.

Os reagentes utilizados no método colorimétrico foram da marca Alfacit e segue o método utilizado nos estudos de Rice (2012). O kit é composto por dois frascos de reagentes rotulados como reagente 1 e reagente 2. A coloração azul é

formada quando o zinco livre em solução forma um complexo com Zincon, cianeto de potássio (KCN) e Ciclohexanona ($C_6H_{10}O$). Segundo o manual técnico do fabricante para a utilização do kit, os limites de detecção mínimo e máximo são de 0,01 mg/L e 3 mg/L, respectivamente.

Para a análise de zinco, utilizou-se um espectrofotômetro UV-Vis ajustado em comprimento de onda de 620 nm, com caminho óptico de 10 mm, provido de cubetas calibradas. De acordo com Rice (2012), um desvio da lei de Beer ocorre quando a passagem da banda do filtro excede 20 nm.

Para a construção da curva de calibração, foram preparadas seis soluções com concentrações conhecidas de zinco, utilizando nitrato de zinco. Água deionizada foi utilizada como branco para a análise das soluções. As concentrações utilizadas foram bem baixas, de modo a manter a faixa de concentração na qual o método possui uma boa precisão.

4.1.2 Determinação do tempo de equilíbrio para a adsorção isotérmica

O desenvolvimento e caracterização do material zeolítico utilizado nos ensaios de adsorção isotérmica de zinco foi retirado da metodologia proposta por Melo (2013).

Na adsorção isotérmica, o tempo de equilíbrio é o tempo necessário para que o equilíbrio termodinâmico seja alcançado no processo. Esse parâmetro determina o tempo máximo de operação, e deve ser determinado antes dos ensaios de adsorção.

Para determinar o tempo de equilíbrio da operação de adsorção, utilizou-se 2 g de zeólitas 4A (adsorvente) e 400 mL de solução de nitrato de zinco. A solução de nitrato de zinco foi utilizada como fonte de íons zinco, e a concentração inicial de zinco (C_0) utilizada foi de 15 mmol/L.

No ensaio, o sistema montado foi mantido sob agitação e temperatura ambiente. A cada intervalo de tempo, suspendeu-se a agitação no sistema e esperou-se a decantação completa do material adsorvente. Então, alíquotas de 1 mL de amostra foram coletadas com uma seringa. Cada amostra coletada foi analisada em espectrofotômetro UV-Vis, pelo método Zincon, para a determinação de zinco. As amostras tiveram que ser diluídas para que as concentrações das soluções a serem lidas estivessem dentro do limite de leitura estabelecido pelo método utilizado. Após

a leituras das absorbâncias, as concentrações foram reajustadas conforme diluições feitas. Obtiveram-se as concentrações de zinco restantes na solução (C_t), para diferentes tempos de adsorção.

Quando a concentração (C_t) permaneceu constante, de um ensaio para outro, considerou-se que o sistema atingiu o equilíbrio termodinâmico. O tempo do referido ensaio foi o tempo de equilíbrio para a adsorção, nas condições experimentais estabelecidas.

4.1.3 Ensaio de adsorção isotérmica

O tempo de equilíbrio, determinado na etapa anterior, foi empregado para promover o equilíbrio termodinâmico em todos os ensaios de adsorção isotérmica.

Foram preparadas dez soluções com concentrações diferentes de nitrato de zinco. Individualmente, 50 mL de cada solução preparada foi adicionada a um béquer de 100 mL e acrescida de 0,5 g de zeólita 4A. Os ensaios foram conduzidos em batelada, sob agitação constante e temperatura ambiente.

A Tabela 4.1 apresenta a concentração inicial de zinco (C_0) para cada solução utilizada nos ensaios de adsorção, para a determinação dos dados de equilíbrio.

Tabela 4.1 – Planejamento experimental para os ensaios de adsorção.

Ensaio	C_0 (mmol/L)
1	4,80
2	10,20
3	15,00
4	20,40
5	25,20
6	30,00
7	36,00
8	45,60
9	55,20
10	60,00

Fonte: do Autor, 2017.

Após a adsorção de equilíbrio, cada amostra foi submetida a filtração a vácuo e a fase líquida foi analisada em espectrofotômetro UV-Vis, pelo método Zincon, para a determinação de zinco. A concentração de zinco obtida neste ensaio foi a

concentração de equilíbrio (C_e) para o processo de adsorção isotérmica, nas condições experimentais de cada ponto estabelecido pelo planejamento experimental. As amostras dos ensaios de adsorção tiveram que ser diluídas para que as concentrações das soluções a serem lidas estivessem dentro do limite de leitura estabelecido pelo método utilizado.

Após as leituras das absorvâncias, foi obtida a concentração da solução no equilíbrio (C_e) para cada ensaio realizado, e os valores das concentrações foram reajustados conforme as diluições realizadas. A quantidade de zinco incorporada no equilíbrio (q_e), em cada ensaio, foi calculada por balanço material da operação, expressa pela Equação 4.1.

$$m(q_0 - q_e) = V(C_0 - C_e) \quad (4.1)$$

onde m é a massa utilizada do material adsorvente (g), q_0 é a quantidade de metal incorporada no início da operação (g/mmol), q_e é a quantidade de metal incorporada no equilíbrio (g/mmol), V é o volume da solução utilizada (L), C_0 representa a concentração inicial do metal na solução (mmol/L) e C_e a concentração do metal no equilíbrio.

Os dados experimentais dos ensaios de adsorção foram plotados em um gráfico de dispersão, representando os dados de equilíbrio para a adsorção isotérmica (q_e vs. C_e). Os dados de equilíbrio foram modelados matematicamente com o auxílio do software MATLAB, utilizando os modelos teóricos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson. O valor da soma dos quadrados dos erros (SSE) foi determinado para cada modelo teórico empregado. O modelo que apresentou o menor valor de SSE foi considerado o que melhor ajusta os dados experimentais. A partir dos dados experimentais também foi possível obter a capacidade máxima de adsorção de íons zinco pela zeólita 4A.

4.2 TRATAMENTO DO EFLUENTE REAL

4.2.1 Processo galvânico da empresa e coleta da amostra de efluente

O efluente analisado é proveniente da empresa Industrial Pagé situada na cidade de Araranguá no sul de Santa Catarina. A empresa fabrica equipamentos para armazenagem e beneficiamento de grãos, e a mesma possui um centro de galvanização para o tratamento das peças metálicas produzidas.

As principais etapas do processo galvânico da empresa consistem na etapa de desengraxe da peça, decapagem e tratamento da superfície metálica com a deposição de zinco na superfície. A Figura 4.1 apresenta as etapas do processo galvânico da empresa em estudo.

Figura 4.1 – Etapas do processo galvânico da empresa em estudo.



Fonte: do Autor, 2017.

Na etapa de desengraxe, a peça metálica é imersa em banho alcalino para a remoção de substâncias orgânicas da superfície do material. O banho é constituído por hidróxido de sódio (NaOH) e sua concentração é reposta à medida que o mesmo é consumido. Esses banhos são renovados a cada 6 meses.

Na decapagem, a peça é imersa em banho ácido para remover carepas e óxidos que recobrem a superfície metálica. O banho é constituído por HCl diluído, o qual é reposto de acordo com o seu consumo no processo. Seu descarte completo é feito a cada 6 meses.

No tratamento da superfície, a peça é imersa em banhos contendo óxidos de zinco. Na formulação dos banhos eletrolíticos cianídricos, são utilizados: óxido de

zinco (ZnO), como portador do metal; cianeto de sódio (NaCN), como agente complexante; e hidróxido de sódio (NaOH), como sal condutor e agente complexante. As concentrações de óxido de zinco, cianeto de sódio e hidróxido de sódio nos banhos são de 15, 45 e 70 g/L, respectivamente. No banho de zinco, as concentrações dos reagentes são repostas semanalmente, e seu descarte total é feito a cada 3 anos, exceto se houver algum tipo de contaminação no banho.

Entre as etapas citadas anteriormente, as peças são imersas em tanques de enxague com água. No enxague, as peças são lavadas para que se possa evitar a contaminação do banho seguinte. Esses banhos são removidos a cada 10 dias.

A amostra do efluente foi coletada no enxague 3, subsequente ao banho de deposição de zinco. Foram coletados dois litros de efluente para tratamento em escala reduzida, por processo de adsorção com zeólita 4A, com vistas à remoção de zinco. A Figura 4.2 apresenta o procedimento de coleta do efluente.

Figura 4.2 – Coleta do efluente galvânico.



Fonte: do Autor, 2017.

A coleta foi realizada conforme o procedimento da ABNT NBR 9898 – Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores.

4.2.2 Tratamento do efluente com zeólita 4A

O efluente galvânico foi tratado por processo de adsorção isotérmica, em escala reduzida, empregando zeólitas 4A como material adsorvente. O objetivo deste tratamento foi reduzir a concentração de zinco presente no efluente, atendendo o limite máximo de 5 mg Zn²⁺/L (0,08 mmol Zn²⁺/L) em efluentes lançados em corpos receptores de água, estabelecido pelo CONAMA.

No processo de remoção de zinco do efluente, foram testadas duas propostas de tratamento. Na primeira proposta de tratamento, variou-se a massa de material adsorvente, seguindo um processo de adsorção em um único estágio. Na segunda proposta, o efluente foi submetido a estágios de equilíbrio de adsorção, onde, a cada estágio, o adsorvente carregado de íons zinco era substituído por um adsorvente virgem, não carregado com íons Zn²⁺.

Inicialmente, a amostra de efluente foi submetida a uma filtração a vácuo, para separar e remover os sólidos suspensos do efluente.

A concentração inicial de zinco (C₀) foi analisada em espectrofotômetro UV-Vis, pelo método Zincon. A amostra do efluente foi diluída para que a concentração de zinco na solução a ser lida estivesse dentro do limite de leitura estabelecido pelo método utilizado. Após a leitura da absorbância, foi obtida a concentração inicial de zinco (C₀) no efluente. O valor da concentração foi reajustado conforme a diluição realizada.

No processo de adsorção em um único estágio, foi empregado o tempo de equilíbrio, tempo determinado experimentalmente, para assegurar que toda a massa possível fosse trocada na operação. Nos ensaios, montaram-se sistemas individuais com 100 mL de efluente em cada béquer e acrescidos de zeólita 4A. Os ensaios foram conduzidos em batelada, sob agitação constante e temperatura ambiente.

A Tabela 4.2 apresenta a massa de zeólita empregada para cada ensaio de adsorção, simulando o tratamento do efluente.

Tabela 4.2 – Planejamento experimental para o tratamento do efluente.

Ensaio	m (g)
1	0,2
2	0,4
3	0,6
4	0,8
5	1,0
6	1,5
7	2,0
8	3,0

Fonte: do Autor, 2017.

Após a adsorção de equilíbrio, as amostras foram submetidas a filtração a vácuo e a fase líquida foi analisada em espectrofotômetro UV-Vis, pelo método Zincon. As amostras tiveram que ser diluídas para que as concentrações das soluções a serem lidas estivessem dentro do limite de leitura estabelecido pelo método utilizado.

Após a leituras das absorvâncias, foi obtida a concentração de zinco presente no efluente (C_e) para cada ensaio realizado, e os valores das concentrações foram reajustados conforme as diluições realizadas.

Os dados experimentais dos ensaios de adsorção foram plotados em gráficos de dispersão, representando os dados de equilíbrio para a adsorção isotérmica para cada massa de material adsorvente utilizada no processo (C_e vs. m).

No processo de adsorção multiestágios, empregou-se o mesmo tempo de operação utilizado no ensaio de adsorção em um único estágio.

Inicialmente, uma alíquota de 500 mL de efluente foi colocada em um béquer, acrescidos de 5 g de zeólita 4A. Em cada estágio, o ensaio foi conduzido em batelada, sob agitação constante e temperatura ambiente.

Após o sistema atingir o tempo de equilíbrio, a amostra foi submetida a filtração a vácuo, e a fase líquida analisada em espectrofotômetro UV-Vis, utilizando o método Zincon na determinação da concentração de zinco no efluente (C_e). As amostras de cada estágio de adsorção tiveram que ser diluídas, para que a concentração de zinco em cada solução estivesse dentro dos limites de leitura estabelecidos pelo método. A partir da absorvância lida, foi obtida a concentração de zinco no equilíbrio (C_e), e o valor da concentração reajustado conforme a diluição realizada.

Nos estágios seguintes, substituíram-se somente o material adsorvente, utilizando a mesma quantidade em massa. Os mesmos procedimentos para a leitura de concentração de zinco no equilíbrio (C_e), foram seguidos nos outros estágios.

Os dados experimentais dos ensaios de adsorção em multiestágios, foram plotados em gráficos de dispersão, representando os dados de equilíbrio para a adsorção isotérmica em cada estágio (C_e vs. número de estágios).

O objetivo da adsorção em único estágio, foi avaliar a quantidade de massa de zeólita 4A, necessária para a remoção de zinco do efluente. No processo em multiestágios, o objetivo do ensaio, foi avaliar o número de estágios necessários na operação para a remoção de zinco do efluente. Em ambos os ensaios, verificou-se,

se o processo de adsorção empregado, consegue reduzir a concentração de zinco do efluente até os limites estabelecidos pelo CONAMA. A eficiência de remoção de cada método foi comparada.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 MODELAGEM DE EQUILÍBRIO

Uma curva analítica relaciona concentrações conhecidas com medidas de absorvância ou transmitância. Uma certa solução absorve a luz proporcionalmente à concentração molecular do soluto que nela se encontra. Para a construção da curva analítica ou curva de calibração e análise de zinco, em primeiro momento, foram realizadas leituras das absorvâncias a partir de soluções contendo fonte de íons zinco com concentrações conhecidas.

A curva de calibração foi montada utilizando-se seis soluções com diferentes concentrações de nitrato de zinco, mais a prova em branco. Alíquotas de 5 mL de cada amostra foram inseridas em tubos de ensaio diferentes. Em cada tubo, adicionaram-se os reagentes 1 e do 2 do kit para análise pelo método Zincon: foi adicionado 1 mL do reagente 1 e 6 gotas do reagente 2. Os tubos foram deixados em repouso por um período de 10 min, para que as amostras adquirissem a coloração máxima no ensaio. As amostras foram lidas em espectrofotômetro UV-Vis, no comprimento de onda de 620 nm.

A curva de calibração foi obtida e a equação da reta é expressa pela Equação 5.1, com um coeficiente de determinação (R^2) de 0,988.

$$A = 0,0711 [Zn^{2+}] + 0,0075 \quad (5.1)$$

onde A representa a Absorvância e $[Zn^{2+}]$ representa a concentração de íons Zn^{2+} , em mg/L.

O tempo de equilíbrio deve ser determinado antes dos ensaios de adsorção isotérmica. O tempo obtido serve como parâmetro para o equilíbrio termodinâmico nos ensaios de adsorção e para o tempo de operação do processo.

Na determinação do tempo de equilíbrio, coletaram-se alíquotas de 1 mL em seringas, no intervalo de cada tempo de operação. O ensaio foi conduzido até que não houvesse alteração na quantidade de zinco adsorvida no equilíbrio em tempo específico (q_t). A Figura 5.1 apresenta o sistema montado para a determinação do tempo de equilíbrio.

Figura 5.1 – Ensaio para determinação do tempo de equilíbrio.



Fonte: do Autor, 2017.

A quantidade de zinco incorporada q_t , para cada tempo de adsorção, pela zeólita 4A foi determinada por balanço material da operação de adsorção (Equação 4.1). A quantidade de zinco incorporada na zeólita é proporcional à variação na concentração da solução.

O tempo de equilíbrio foi determinado a partir do momento em que a quantidade de zinco incorporada q_t , apresentou um valor constante de 2,98 mmol Zn^{2+} / g zeólita. No tempo superior a 12 h, o sistema atinge a saturação, e a quantidade de zinco adsorvida se torna constante. Adotou-se o tempo de operação de 14 h, como margem de segurança, para que toda massa possível fosse trocada na operação.

Na determinação dos dados experimentais para a adsorção isotérmica de zinco, utilizou-se a mesma massa de zeólita em todos os ensaios, alterando somente a concentração inicial das soluções de nitrato de zinco (C_0). O tempo de operação foi o tempo de 14 h, superior ao tempo de equilíbrio do processo de adsorção e tempo suficiente para que o sistema atingisse o equilíbrio termodinâmico.

Os ensaios foram conduzidos até que não houvesse alteração na quantidade de zinco adsorvida no equilíbrio (q_e). Neste ponto, o aumento na concentração da solução não influencia na adsorção de zinco, pois o sistema atinge

a saturação. A Figura 5.2 apresenta os sistemas montados para os ensaios de adsorção isotérmica.

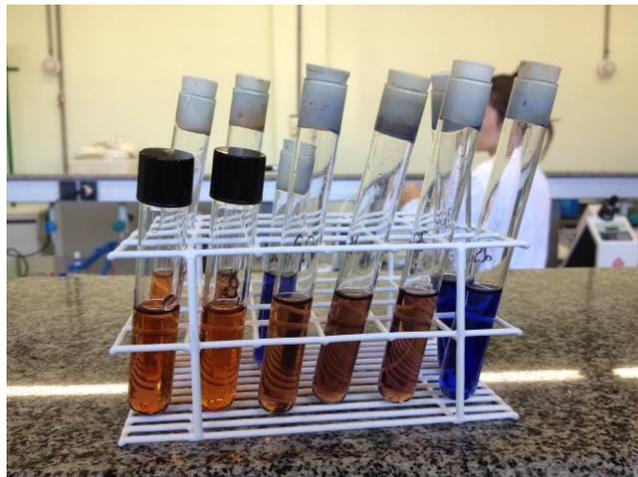
Figura 5.2 – Ensaios de adsorção isotérmica.



Fonte: do Autor, 2017.

Após os ensaios de adsorção, para adquirir coloração, foram preparadas dez amostras ao total. A coloração adquirida por cada amostra pode ser observada na Figura 5.3.

Figura 5.3 – Amostras dos ensaios de adsorção.



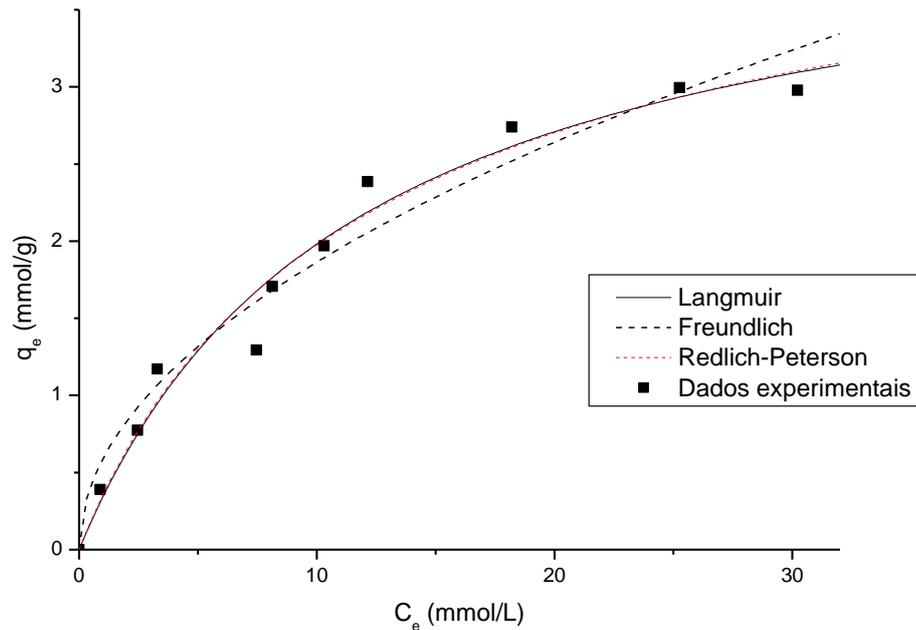
Fonte: do Autor, 2017.

A partir das absorvâncias lidas, as concentrações de equilíbrio C_e foram obtidas a partir da Equação 5.1 e reajustadas conforme as diluições realizadas.

A quantidade de zinco incorporada no equilíbrio (q_e) pela zeólita 4A foi determinada por balanço material da operação de adsorção (Equação 4.1).

Os dados obtidos experimentalmente foram ajustados com o uso dos modelos teóricos de Langmuir, Freundlich e modelo de Redlich-Peterson (Equações 3.3, 3.4 e 3.5, respectivamente). A Figura 5.4 apresenta os dados experimentais e as curvas obtidas pelo ajuste com cada modelo matemático aplicado.

Figura 5.4 – Isotermas de equilíbrio da adsorção de zinco pela zeólita 4A.



Fonte: do Autor, 2017.

Os valores das somas dos quadrados dos erros (SSE) e das constantes de cada equação foram obtidos por ajuste não linear dos dados experimentais, com o auxílio do software MATLAB. A Tabela 5.1 apresenta os valores de SSE obtidos para cada equação utilizada.

Tabela 5.1 – Valores de SSE de cada modelo utilizado.

Langmuir	Freundlich	Redlich-Peterson
0,2790	0,3975	0,2786

Fonte: do Autor, 2017.

Os experimentos de adsorção mostraram que o modelo de Redlich-Peterson tem um melhor desempenho, de acordo com Liu e Liu (2008), esse modelo

tem sido empregado na adsorção de zinco por diferentes materiais adsorventes. Porém esse modelo é empírico, com três parâmetros a serem determinados.

Os valores de SSE obtidos para os modelos de Langmuir e modelo de Redlich-Peterson foram muito próximos. O modelo de Langmuir é um modelo amplamente utilizado em processos de adsorção e é fundamentado na formação de uma monocamada de soluto na superfície do adsorvente, e com somente dois parâmetros a serem determinados (LIU; LIU, 2008). Portanto, o modelo de Langmuir foi considerado como o melhor ajuste dos dados de equilíbrio da adsorção de íons zinco.

A Equação 3.3 apresenta a isoterma de Langmuir. Os valores das constantes K_L e a_L , obtidos com o auxílio do MATLAB, são de 0,08623 L/mmol e 0,3691 (L.mmol)⁻¹, respectivamente. As constantes foram obtidas com um intervalo de confiança de 95%, segundo o software utilizado.

A quantidade máxima de zinco incorporada no equilíbrio (q_e) é de 2,99 mmol Zn²⁺/g zeólita, e foi determinada diretamente a partir dos dados experimentais. A partir desse ponto, a zeólita satura de íons Zn²⁺, não sendo mais possível a adsorção de íons Zn²⁺ da solução.

5.2 REMOÇÃO DE ZINCO DO EFLUENTE

O efluente estudado pertence à empresa Industrial Pagé. No processo galvânico da empresa, a deposição de zinco em superfícies metálicas é feita por imersão em banhos eletrolíticos contendo óxido de zinco. A concentração de óxido de zinco no banho é de 15 g/L. Após a imersão nos banhos eletrolíticos, as peças metálicas são imersas em tanque de enxágue com água. O efluente em estudo provém do enxágue (enxágue 3), subsequente ao banho eletrolítico.

A Resolução nº. 430/2011 do CONAMA limita a concentração de zinco em 0,08 mmol Zn²⁺/L para efluentes lançados em corpos receptores de água. A fim de atender ao limite estabelecido pela legislação ambiental vigente no país, avaliou-se a implementação de processo de adsorção, utilizando zeólita 4A como material adsorvente.

Inicialmente, determinou-se a concentração de zinco na amostra de efluente. Uma alíquota da amostra coletada do efluente foi diluída, para que a

concentração de zinco na solução a ser lida estivesse dentro do limite de leitura estabelecido pelo método utilizado. A partir da absorbância lida a concentração de zinco no efluente foi obtida a partir da Equação 5.1 e reajustada conforme a diluição realizada. A concentração de íons zinco encontrada no efluente bruto foi de 26,47 mmol/L.

Na remoção de zinco do efluente, avaliou-se primeiramente o processo de adsorção em um único estágio, variando apenas as massas do material adsorvente (zeólita 4A), para cada ensaio. O tempo de adsorção empregado nos ensaios foi de 14 h, tempo de equilíbrio determinado experimentalmente. A Figura 5.5 apresenta os sistemas montados para o teste de remoção de zinco do efluente real, por processos de adsorção com zeólita 4A.

Figura 5.5 – Ensaio de adsorção no efluente, simulando em um único estágio.

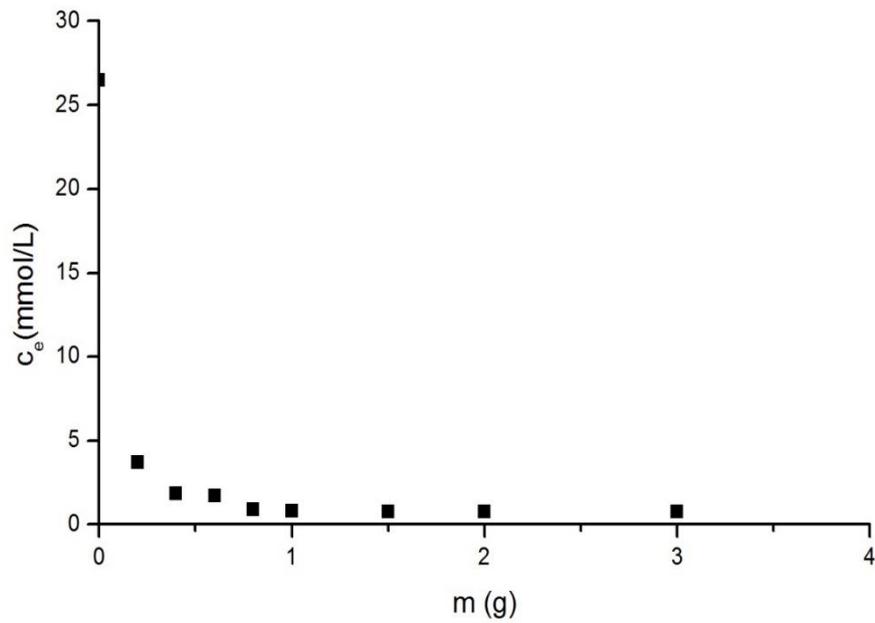


Fonte: do Autor, 2017.

Após os ensaios de adsorção, para adquirir coloração, foram preparadas oito amostras ao total. A partir das absorbâncias lidas, as concentrações de equilíbrio C_e foram obtidas a partir da Equação 5.1 e reajustadas conforme as diluições realizadas.

A partir da massa equivalente a 1 g de zeólita as concentrações de zinco na fase fluida tiveram alterações muito pequenas (Figura 5.6). Quando se empregou 1g de adsorvente a concentração de zinco na fase fluida (C_e) era de 0,79 mmol/L e a concentração de 0,75 mmol/L foi verificada quando se triplicou o valor de massa de adsorvente.

Figura 5.6 – Concentração de zinco no efluente (C_e) vs. massa de zeólita (m).



Fonte: do Autor, 2017.

No ensaio de adsorção em multiestágios, avaliou-se o número de estágios necessários para a remoção de zinco do efluente. Em cada estágio do tratamento, trocaram-se as massas de zeólitas. O tempo de adsorção foi o mesmo utilizado no processo de único estágio. A Figura 5.7 apresenta o sistema montado para o teste de remoção de zinco do efluente real, por processo de adsorção em multiestágios com zeólita 4A.

Figura 5.7 – Ensaio de adsorção no efluente, simulando em multiestágios.



Fonte: do Autor, 2017.

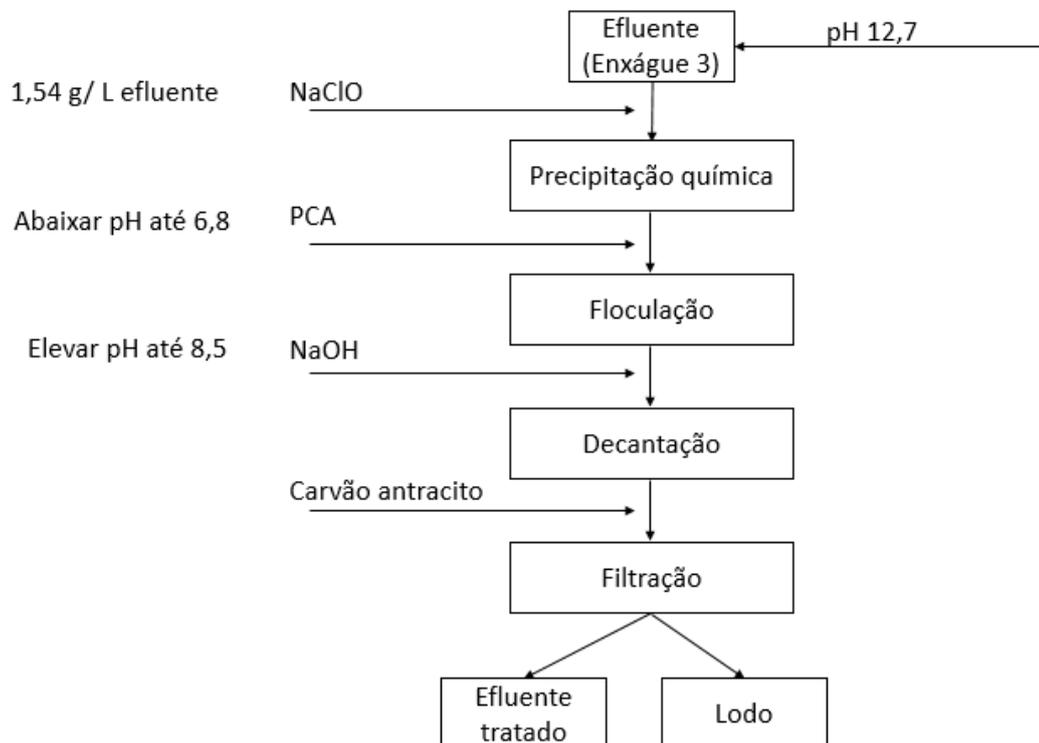
Após a operação de adsorção, foram coletadas amostras de cada ciclo. A partir das absorbâncias lidas as concentrações de equilíbrio C_e de cada amostra, foram obtidas a partir da Equação 5.1 e reajustadas conforme as diluições realizadas.

No primeiro ciclo, o processo de adsorção remove grande parte de zinco da fase fluida, a concentração de zinco no efluente é de 0,83 mmol/L. A partir dos estágios seguintes a remoção de zinco é muito baixa, chegando à 0,74 mmol/L no terceiro e último estágio testado. A cada ciclo, o gradiente de concentração de zinco na fase fluida é muito pequeno, e a zeólita tende a adsorver quantidades muito pequenas de íons zinco.

Entre os processos de tratamento propostos, ambos tiveram uma eficiência máxima para a remoção de íons zinco de 97%. Rao et al. (2006), testou a adsorção de íons cádmio e íons zinco por zeólitas 4A, 13X e bentonita. Em seu estudo, Rao et al. (2006) obteve 93,54% de eficiência de remoção de íons zinco, utilizando zeólita 4A como material adsorvente e solução preparada em laboratório de cloreto de zinco ($ZnCl_2$).

Segundo Perini et al. (2014), os efluentes galvânicos, em geral, são tratados por processos físico-químicos, e o mais utilizado é a precipitação química seguida por processos complementares como a floculação e a decantação. A Figura 5.8 descreve o fluxograma do processo de tratamento do efluente da empresa em estudo.

Figura 5.8 – Fluxograma de ETE da empresa em estudo.



Fonte: do Autor, 2017.

Apesar dos processos de adsorção propostos terem tido uma boa eficiência de remoção de íons zinco, o processo de tratamento não atende aos limites de concentração para efluentes lançados em corpos receptores de água, estabelecidos pelo CONAMA. No tratamento primário do efluente galvânico, o processo de adsorção tem bons resultados, entretanto com necessidade de um tratamento complementar, que reduza a concentração de zinco do efluente para atender aos limites da legislação ambiental.

Uma das vantagens do uso de adsorvente, e que na maioria dos processos de adsorção, o adsorvato pode ser dessorvido e o adsorvente pode ser reutilizado no processo. No estudo feito por Rao et al. (2006), as zeólitas 4A apresentaram uma eficiência de até 98% na dessorção de íons zinco.

6 CONCLUSÃO

A partir dos dados experimentais do ensaio de adsorção isotérmica, obtidos no equilíbrio, verificou-se a isoterma mais apropriada para o sistema zeólita-zinco. Na modelagem dos dados experimentais, o modelo de Langmuir foi selecionado como o melhor modelo para descrever o comportamento da adsorção no equilíbrio isotérmico.

O tempo de equilíbrio para o processo de adsorção, determinado para as condições experimentais realizadas, foi de 14 h. Quando o processo de adsorção atinge o equilíbrio termodinâmico, a transferência de massa que ocorre na superfície da zeólita se encerra, não sendo possível a sorção de maior quantidade de íons zinco na zeólita, sem alteração nas condições experimentais.

Na obtenção da isoterma de equilíbrio, os ensaios foram conduzidos em diferentes condições experimentais, avaliando a alteração da concentração inicial de nitrato de zinco na solução (C_0). A capacidade máxima de incorporação de íons Zn^{2+} pela zeólita, nas condições experimentais, é de $q_e = 2,99$ mmol Zn^{2+}/g zeólita. Este valor de q_e satura a matriz zeolítica, não sendo possível a adsorção de maior quantidade de zinco pela zeólita 4A.

A partir dos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente, duas propostas de tratamento do efluente galvânico foram testadas, empregando o processo de adsorção, utilizando zeólita 4A como material adsorvente. Os ensaios de adsorção foram conduzidos em diferentes condições experimentais, avaliando a alteração da massa de adsorvente e operação de adsorção em multiestágios.

O processo de adsorção empregado na remoção de íons zinco, nas condições testadas, mostraram uma eficiência máxima de remoção de 97%. A partir da saturação da matriz zeolítica, um aumento de massa de material adsorvente ou no número de ciclos de operação de adsorção não interfere significativamente na remoção de zinco da solução. Observa-se que, a partir da saturação, as concentrações de zinco no efluente sofrem pouca alteração, e a eficiência de remoção tende a ser muito baixa, pois o gradiente de concentração de zinco é muito pequeno para que ocorra a sorção.

Um tratamento complementar ao processo de adsorção deve ser utilizado para atender à legislação ambiental.

6.1 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

As principais sugestões para trabalhos futuros relacionados ao tratamento de efluentes galvânicos por processo de adsorção, utilizando zeólita 4A como material adsorvente, são:

- Análise econômica dos custos do processo de adsorção utilizando zeólitas 4A, substituindo o tratamento atual da empresa em estudo;
- Aplicação da zeólita 4A na adsorção de outras espécies químicas;
- Determinar a capacidade de dessorção de zinco a partir da zeólita dopada, com vistas na reutilização do adsorvente.

REFERÊNCIAS

ANTUNES, L. **Estudo da cinética de adsorção de metais pesados no tratamento de drenagem ácida de mineração utilizando zeólitas do tipo 4A**. Dissertação mestrado, Departamento de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UNESC – Santa Catarina, 2012.

AUERBACH, S. M.; CARRARO, K. A.; DUTTA. **Handbook of zeolite Science and technology**. Marcel Dekker, New York, 2003.

BARAKAT, M. A. **New trends in removing heavy metals from industrial wastewater**. Arabian Journal of Chemistry, v.4, p. 361-377, 2011.

BERTOLINI, T. C. R. **Estudo comparativo sobre a adsorção de diferentes classes de corantes em zeólitas de cinzas de carvão: Modelagem cinética e de equilíbrio**. Dissertação de mestrado, IPEN, Autarquia associada a USP – São Paulo, 2014.

BERTORELLE, E. **Trattato di galvanotecnica**. Milano, Ulrico Hoepli Editore, p.871, 1977.

BRADASCHIA C. **Corrosão e tratamentos de superfícies dos metais**. São Paulo, Ed. Associação brasileira de metais, v.1, p.504, 1971.

BRAGA, A. A.C; MORGON, N. H. **Descrições estruturais cristalinas de zeólitos**. Química Nova, v.30, n.1, 2007.

BRECK, D. **“Zeolite molecular sieves”**. Robert E. Krieger Publishing Company – Malabar, Florida, 1974.

BUZZONI, H. A. **Galvanoplastia**. São Paulo, Editora Ícone, 2 ed., 1991.

CARRARA, S. M. C. M. **Estudos de viabilidade de reuso de efluentes líquidos gerados em processos de galvanoplastia por tratamento físico-químico**.

Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia Civil, UNICAMP – São Paulo, 1997.

CHANG, Q., WANG, G. **Study on the macromolecular coagulant PEX which traps heavy metals**. Chem. Eng. Sci. 62, p 4636- 4643. 2007.

CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. Ed. 1, São Paulo, Editora da USP. Moderna. 1981.

CUNDY, C.S; COX, P. A. **The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to the present time**. American Chemical Society, v. 103, p. 663-702, 2003.

CUNDY, C.S; COX, P. A. **The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors intermediates and reaction mechanism**. Microporous and Mesoporous Materials, v. 82, p. 1-78, 2005.

FU, F.; WANG, Q. **Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review**. J. Environ. Manage. 92, p. 407-418, 2011.

GENTIL. V. **Corrosão**. Livros técnicos e científicos, Editora S.A, v.3, Rio de Janeiro, p. 328, 1996.

GIANNETO, G. **Zeólitas – características, propiedades y aplicaciones industriales**. 2 ed. Ediciones Innovación Tecnológica, Caracas, 2000.

GRASSI, M et al. **Removal of Emerging Contaminants from Water and Wastewater by Adsorption Process**. In: G. Lofrano (ed.), Emerging Compounds Removal from Wastewater, 2012.

GRAY P. G.; DO, D. D. **Adsorption and desorption of gaseous sorbates on a bidispersed particle with Freundlich isotherm**. I. Theoretical analysis. Gas Separation & Purification, v. 3, p. 193-200, 1989.

GUINET, M.; RIBEIRO, F. R. **Zeólitos. Um nanomundo ao Serviço da Catálise.** Fundação Calouste. 2004.

GUPTA, V.K. et al. **Low-Cost Adsorbents: Growing Approach to Wastewater Treatment - A Review.** Crit. Rev. Env. Sci. Technol., v. 39, p. 783-842, 2009.

HAGANS, P. L; HAAS, C. M. **Chromate conversion coating.** ASM Handbook of Surface Engineering, v.5, p. 405-441, 1994.

HERNADES, V. E. P. **Comportamento de corrosão de camadas isentas de cromo hexavalente e sem enxágue aplicadas sobre superfícies eletrozincadas produzidas em linhas contínuas.** Dissertação de mestrado, escola Politécnica, USP – São Paulo, 2015.

IZIDORO, J. C. **Estudos sobre a remoção de íons metálicos em água usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão.** Dissertação de mestrado, IPEN, Autarquia associada a USP – São Paulo, 2008.

KARGE, H.G.; WEITKAMP, J. **Post-Synthesis modification I.** New York: Springer, 1998.

LANGMUIR, I. **Adsorption of gases on glass, mica and platinum.** J. Am. Chem. Soc., v. 40, p. 1361-1403, 1918.

LIU, Y.; LIU, Y. **Review – Biosorption Isotherms, Kinetics and Thermodynamics.** Separation and Purification Technology, v. 61, p. 229-242, 2008.

LUZ, A. B. **Zeólitos: Propriedades e Usos industriais.** Rio de Janeiro, CETEM/CNPq, 36 p. 1995.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Units operations of Chemical Engineering.** New York: McGraw Hill, 5 ed., 1993.

MELO, C. R. **Síntese de zeólita 5A a partir de caulim para adsorção de metais pesados de soluções aquosas**. Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia Química, UFSC – Santa Catarina, 2009.

MELO, C. R. **Síntese de zeólita tipo 4A a partir de resíduo proveniente do processo de polpamento de papel branco**. Tese de doutorado, Departamento de Engenharia Química, UFSC – Santa Catarina, 2013.

MURPHY, D. W.; INTERANTE, L. V. **Inorganic Syntheses Nonmolecular Solids**. John Wiley & Sons, vol. 30, p. 227, 1995.

NETO, A. P. et al. **Alternativas para o tratamento de efluentes para a indústria galvânica**. Eng. sanit. ambient., vol. 13, n. 3, p. 263-270, jul/set, 2008.

PEREIRA, F. V. **Remoção de íons zinco (II) de efluentes derivados de processos de galvanoplastia utilizando rejeitos de fibras vegetais modificadas quimicamente**. Dissertação de mestrado, Departamento de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, UFOP – São Paulo, 2008.

PEREZ, I. C.; CÔRREA, R. G.; PIRES, J. L. **Galvanoplastia: orientações para o controle ambiental**. Rio de Janeiro, Instituto estadual do ambiente, 2 ed., 2014.

PERINI, S. J. B. et al. **Avaliação dos processos de precipitação química de efluente galvânico com hidróxido de cálcio e carbonato de sódio**. XX Congresso Nacional de Engenharia Química, Florianópolis/SC, 2014.

PERNAMBUCO (Estado), Secretária de Ciência, Tecnologia e Meio Ambiente. **Companhia Pernambucana do Meio Ambiente, Roteiro complementar de Licenciamento e Fiscalização: Tipologia Galvanoplastia**. Recife: CPRH/GTZ, 2001, p.107.

PEUSER, M. **Progressos na substituição de cromo decorativo**. Tratamentos de Superfície, n. 79, p. 34-35, set/out, 1996.

RANGABHASHIYAM, S. et al. **Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts.** Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 2, p. 398-414, 2014.

RAO, P. C .G. et al. **Sorption of cadmium and zinc from aqueous solutions by zeolite 4A, zeolite 13X and bentonite.** J. Environ. Manage. 81, p. 265-272, 2006.

REDLICH, O.; PETERSON, D. L. **A Useful Adsorption Isotherm.** J. Phys. Chem, v. 63, p. 1024, 1959.

RIANI, J. C. **Utilização de resinas de troca-iônica em efluentes de galvanoplastia.** Tese de doutorado, escola Politécnica, USP – São Paulo, 2008.

RICE, Eugene W. **Standart methods for examination of water and wastewater.** Amer Public Health ASSN, 2012.

RÍOS, C.A.R et al. **A NaY zeolite synthesized from Colombiam industrial coal by-products: Potential catalytic applications.** Catal. Today, v. 190, p. 61-67, 2012.

SHOUMKOVA, A. **Zeolites for water and wastewater treatment: an overview.** Australian Institute of High Energetic Materials.2011.

SMART, L. E.; MOORE, E. A. **Solid state chemistry: an introduction.** Taylor & Francis Group, 3rd ed., p. 301-302, 2005.

THOMPSON, R. W. **Chapter 2 – nucleation, growth, and seeding in zeolite synthesis.** In: ROBSON, H., LILLERUD, K. P. (Ed.). Verified Syntheses of Zeolitic Material. Amsterdam: Elsevier Science, p. 21-23, 2001.

VACLAVICK, F. D. **Avaliação e otimização do uso de zeólitas no tratamento terciário de efluentes líquidos industriais.** Trabalho de Conclusão de Curso, curso de Química Industrial, UFRGS, Porto Alegre – RS, 2010.

VALENZUELA, J. **Tratamento de efluentes em indústrias galvanotécnicas**. Páginas & Letras Editora e Gráfica, São Paulo, 1999.

VAZ, L. G. L. **Performance do processo de coagulação/floculação no tratamento do efluente gerados na galvanoplastia**. Dissertação de mestrado, Departamento de Pós-Graduação em Engenharia Química, UNIOESTE, Toledo – PR, 2009.

WEI, B.; YANG, L. **A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban roads dusts and agricultural soils from China**. *Microchem. J.* 94, p. 99-107. 2010.

WILSON, S. T. **Templating in molecular sieve synthesis**. In: ROBSON, H., LILLERUD, K. P. (Ed.). *Verified Syntheses of Zeolitic Material*. Amsterdam: Elsevier Science, p. 27-31, 2001.

XU, R. et al. **Chemistry of zeolites and related porous materials: Synthesis and Structure**. John Wiley & Sons (Ásia), p. 696, 2007.

YANG, R. T. **Adsorbents – fundamentals and applications**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2003.