

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

LILIANE CATONE SOARES

**ESTUDO DA RETENÇÃO DE CROMO EM ALUMINA, GIBBSITA E
ALUMINOSSILICATOS E AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS DE LIXIVIAÇÃO**

BELO HORIZONTE
2010

UFMG / ICEx / DQ 802^a

D.467^a

Liliane Catone Soares

Estudo da retenção de cromo em alumina, gibbsita e aluminossilicatos e
avaliação dos processos de lixiviação

Dissertação apresentada ao Departamento de
Química do Instituto de Ciências Exatas da
Universidade Federal de Minas Gerais como
requisito parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Química - Química Inorgânica.

Belo Horizonte

2010

Soares, Liliâne Catone

S676e Estudo da retenção de cromo em alumina, gibbsita e
2010 aluminossilicatos e avaliação dos processos de
D lixiviação./Liliâne Catone Soares. 2010.

vi; 75 f. : il.

Orientadora: Maria Irene Yoshida.

Mestrado (Dissertação) - Universidade Federal de
Minas Gerais. Departamento de Química.

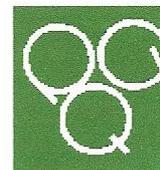
Bibliografia p.52-55

1. Química inorgânica - Teses 2. Aluminossilicatos -
Teses 3. Cromo - Teses I. Yoshida, Maria Irene,
Orientadora II. Título

CDU 043



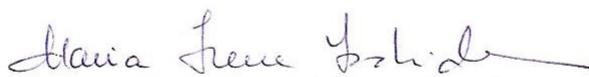
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEx
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3409-5732
FAX: 031 - 3409-5711
E-MAIL: pgquimic@qui.ufmg.br

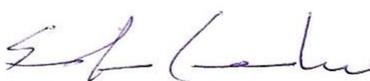


**"Estudo da Retenção de Cromo em Alumina, Gibbsita e Aluminossilicatos e
Avaliação dos Processos de Lixiviação"**

Liliane Catone Soares

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Profa. Maria Irene Yoshida - Orientadora
UFMG


Profa. Sandra Carvalho
UFMG


Prof. Fernando Barboza Egreja Filho
UFMG

Belo Horizonte, 25 de fevereiro de 2010.

Este trabalho foi realizado sob orientação da professora Dra. Maria Irene Yoshida e colaboração do professor Dr. Edward de Souza.

À minha família,
aos meus amigos,
aos meus orientadores e
aos meus melhores professores.

AGRADECIMENTOS

À professora Maria Irene Yoshida, orientadora, pela dedicação e sua incrível capacidade de tranquilizar-nos em momentos de stress e ansiedade.

Ao professor Edward de Souza, muito mais do que um colaborador, sempre disposto a compartilhar seu extenso conhecimento e ajudar-me, fosse na teoria ou no laboratório.

Ao professor Fernando Barboza Egreja Filho, educador e amigo, por sempre esclarecer as minhas dúvidas com tanta eficiência e generosidade e pelas amostras de caulinita e gibbsita utilizadas nesse trabalho.

Ao professor Emílio Osório Neto, pelas análises e aulas de espectrofotometria por absorção atômica em seu laboratório e por permitir-me acompanhar e realizar as análises das minhas amostras.

Às professoras Luíza de Marilac Pereira Dolabella e Simone de Fátima Barbosa Tófani, amigas da Química Analítica, pelos aconselhamentos.

Ao aluno Pedro Ribeiro Martins Bento, técnico em química, futuro engenheiro mecânico e grande amigo, pelo auxílio essencial na execução da parte experimental no último ano do meu mestrado.

Aos técnicos Sandra Simões e Antônio Gustavo Novais Diniz, responsáveis pelas análises realizadas via espectrometria por absorção atômica no DQ-UFMG, fundamentais no acompanhamento dos resultados do meu trabalho.

À Paulete, secretária da pós-graduação, por toda ajuda prestada, paciência e boa vontade.

Aos colegas do laboratório 129 pela generosidade e amizade.

À CAPES pela concessão da bolsa para o desenvolvimento do trabalho.

“E ali dentro está a vontade, que não morre. Quem conhece o mistério da vontade, com o seu poder? Porque Deus é apenas uma grande vontade que penetra todas as coisas graças à força de Sua aplicação. O homem não se submete aos demônios, nem se rende inteiramente à própria morte, a não ser pela debilidade de sua fraca vontade.”

E. A. Poe

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vi
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Apresentação do trabalho.....	2
1.2. Objetivos.....	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. Aspectos gerais sobre sorção em minerais.....	4
2.2. Óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos de alumínio.....	7
2.3. Silicatos.....	12
2.3.1. Caulinita.....	12
2.3.2. Peneiras moleculares e zeólitas.....	14
2.4. Toxicidade e disponibilidade do íon cromo.....	16
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	18
PARTE I: EXPERIMENTOS COM ALUMINA.....	19
3.1. Testes de retenção.....	19
3.2. Testes de lixiviação.....	21
PARTE II: EXPERIMENTOS COM GIBBSITA E CAULINITA.....	24
3.3. Testes de retenção.....	24
PARTE III: EXPERIMENTOS COM PENEIRA MOLECULAR.....	25
3.4. Testes de retenção.....	25
3.5. Testes de solubilização e lixiviação.....	26
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	29
EXPERIMENTOS COM SÍLICA.....	29
PARTE I: EXPERIMENTOS COM ALUMINA.....	29
4.1. Testes de retenção.....	29
4.2. Testes de lixiviação.....	37
PARTE II: EXPERIMENTOS COM GIBBSITA E CAULINITA.....	39
4.3. Testes de retenção.....	39
PARTE III: EXPERIMENTOS COM PENEIRA MOLECULAR.....	44
4.4. Testes de retenção.....	44
4.5. Testes de solubilização e lixiviação.....	49
5. CONCLUSÕES.....	51
REFERÊNCIAS.....	52

ESTUDO COMPLEMENTAR: EXPERIMENTOS COM SÍLICA.....	56
ANEXOS.....	58
ANEXO 1: SOARES, L. C., SOUZA, E., YOSHIDA, M. I. Revista Analytica, v.43, p. 75-78, 2009.....	59
ANEXO 2: RESUMO APRESENTADO NO XXII ENCONTRO REGIONAL DA SBQ – MG - Belo Horizonte- 2008.....	63
ANEXO 3: RESUMO APRESENTADO NO XXI ENCONTRO REGIONAL DA SBQ - MG - Uberlândia - 2007.....	64
ANEXO 4: ESPECIFICAÇÕES DA PENEIRA MOLECULAR.....	65
ANEXO 5: RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS DE RETENÇÃO REALIZADOS COM A FRAÇÃO G3 (200-230MESH) DA ALUMINA NA TEMPERATURA DE 10 E 25 °C, COM REPOUSO DE 24 HORAS.....	66
ANEXO 6: RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS DE LIXIVIAÇÃO REALIZADOS COM AS AMOSTRAS DE ALUMINA FRAÇÃO G3 RESULTANTES DO EXPERIMENTO A.2 EMPREGANDO ÁGUA DESTILADA (EXPERIMENTO D.1) E SOLUÇÃO DE ÁCIDO CLORÍDRICO (EXPERIMENTO D.2).....	68
ANEXO 7: CURVAS TG/DTA DAS AMOSTRAS DE GIBBSITA E CAULINITA ANTES E DEPOIS DO TRATAMENTO COM SOLUÇÃO DE CROMO $10\mu\text{g mL}^{-1}$	69
ANEXO 8: CURVAS TG/DTA DE AMOSTRAS DE PENEIRA MOLECULAR ANTES E DEPOIS DO TRATAMENTO COM SOLUÇÃO DE CROMO.....	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Possíveis processos de sorção na interface água-mineral.....	5
Figura 2: Modelo ilustrando a estrutura do $\text{Al}(\text{OH})_3$. As esferas pretas representam os íons Al^{3+} e as esferas brancas, os íons OH^- . Os grupos hidroxilas estão empacotados com os cátions metálicos, os quais encontram-se numa estrutura do tipo sanduíche com as hidroxilas.....	7
Figura 3: Representação esquemática da estrutura do $\text{Al}(\text{OH})_3$	8
Figura 4: Curvas de adsorção para oito cátions divalentes em solução por alumina gel.....	10
Figura 5a: Representação da estrutura em camadas da caulinita.....	12
Figura 5b: Formação da caulinita a partir da gibbsita e da sílica.....	13
Figura 6: Estrutura da caulinita.....	13
Figura 7: Representação da estrutura de uma zeólita do tipo A.....	14
Figura 8: Variação da retenção de cromo por grama de alumina em função da concentração inicial de cromo em solução a 10 °C.....	30
Figura 9: Variação da retenção de cromo por grama de alumina em função da concentração inicial de cromo em solução a 15 °C.....	31
Figura 10: Curvas TG sobrepostas das amostras de alumina pura e alumina fração G1 tratada com solução de cromo $10\mu\text{g mL}^{-1}$ segundo experimento A.2.....	33
Figura 11: Curvas DTA sobrepostas das amostras de alumina pura e alumina fração G1 tratada com solução de cromo $10\mu\text{g mL}^{-1}$ segundo experimento A.2.....	33
Figura 12: Curvas TG sobrepostas da caulinita pura, após o tratamento com solução de cromo $10\mu\text{g mL}^{-1}$, em 10 e 25°C, com e sem repouso (CAL-10R, CAL-25R, CAL-10 e CAL-25, respectivamente).....	40
Figura 13: Curvas DTA sobrepostas da caulinita pura, após o tratamento com solução de cromo $10\mu\text{g mL}^{-1}$, em 10 e 25°C, com e sem repouso (CAL-10R, CAL-25R, CAL-10 e CAL-25, respectivamente).....	40
Figura 14: Curvas TG sobrepostas da gibbsita pura, após o tratamento com solução de cromo $10\mu\text{g mL}^{-1}$, em 10 e 25°C, com e sem repouso (CAL-10R, CAL-25R, CAL-10 e CAL-25, respectivamente).....	42
Figura 15: Curvas DTA sobrepostas da gibbsita pura, após o tratamento com solução de cromo $10\mu\text{g mL}^{-1}$, em 10 e 25°C, com e sem repouso (CAL-10R, CAL-25R, CAL-10 e CAL-25, respectivamente).....	42
Figura 16: Variação média do pH das soluções de cromo após tratamento com a peneira molecular.....	47

Figura 17: Curvas TG sobrepostas da peneira molecular pura, após o tratamento com solução de cromo $20\mu\text{g mL}^{-1}$ e após o tratamento com solução de cromo $100\mu\text{g mL}^{-1}$	8
Figura 18: Curvas DTA sobrepostas da peneira molecular pura, após o tratamento com solução de cromo $20\mu\text{g mL}^{-1}$ e após o tratamento com solução de cromo $100\mu\text{g mL}^{-1}$	49
Figura I: Curvas TG/DTA da caulinita pura.....	69
Figura II: Curvas TG/DTA da caulinita submetida ao tratamento com solução de cromo $10\mu\text{g mL}^{-1}$, a $10\text{ }^\circ\text{C}$ e sem repouso.....	69
Figura III: Curvas TG/DTA da caulinita submetida ao tratamento com solução de cromo $10\mu\text{g mL}^{-1}$, a $10\text{ }^\circ\text{C}$ e com repouso.....	70
Figura IV: Curvas TG/DTA da caulinita submetida ao tratamento com solução de cromo $10\mu\text{g mL}^{-1}$, a $25\text{ }^\circ\text{C}$ e sem repouso.....	70
Figura V: Curvas TG/DTA da caulinita submetida ao tratamento com solução de cromo $10\mu\text{g mL}^{-1}$, a $25\text{ }^\circ\text{C}$ e com repouso.....	71
Figura VI: Curvas TG/DTA da gibbsita pura.....	71
Figura VII: Curvas TG/DTA da gibbsita submetida ao tratamento com solução de cromo $10\mu\text{g mL}^{-1}$, a $10\text{ }^\circ\text{C}$ e sem repouso.....	72
Figura VIII: Curvas TG/DTA da gibbsita submetida ao tratamento com solução de cromo $10\mu\text{g mL}^{-1}$, a $10\text{ }^\circ\text{C}$ e com repouso.....	72
Figura IX: Curvas TG/DTA da gibbsita submetida ao tratamento com solução de cromo $10\mu\text{g mL}^{-1}$, a $25\text{ }^\circ\text{C}$ e sem repouso.....	73
Figura X: Curvas TG/DTA da gibbsita submetida ao tratamento com solução de cromo $10\mu\text{g mL}^{-1}$, a $25\text{ }^\circ\text{C}$ e com repouso.....	73
Figura XI: Curvas TG/DTA da peneira molecular pura.....	74
Figura XII: Curvas TG/DTA da peneira molecular após o tratamento com solução de cromo $20\mu\text{g mL}^{-1}$	74
Figura XIII: Curvas TG/DTA da peneira molecular após o tratamento com solução de cromo $100\mu\text{g mL}^{-1}$	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Faixa granulométrica correspondente a cada fração.....	20
Tabela 2: Correspondência entre os códigos das amostras dos testes de retenção com alumina fração G3 em temperatura de 15 °C e lixiviação com água destilada e solução de ácido clorídrico.....	22
Tabela 3: Designação das amostras após o tratamento com cada uma das três soluções de lixiviação.....	23
Tabela 4: Resumo das condições experimentais dos testes de adsorção	27
Tabela 5: Interpretação dos códigos das amostras obtidas em cada experimento.....	28
Tabela 6: Resultados dos experimentos de retenção realizados com todas as frações granulométricas nas temperaturas de 10 e 15 °C, com tempo de repouso de 24 horas.....	30
Tabela 7: Valores iniciais e finais de pH medidos durante os experimentos dos experimentos de retenção realizados com todas as frações granulométricas nas temperaturas de 10 e 15 °C, com tempo de repouso de 24 horas.....	32
Tabela 8: Resultados dos experimentos de retenção realizados com a fração G3 (200-230mesh) da alumina nas temperaturas de 10 °C (Experimento B.1) e 25 °C (Experimento B.2), sem repouso de 24 horas.....	34
Tabela 9: Valores iniciais e finais de pH medidos durante os experimentos de retenção realizados com a fração G3 (200-230mesh) da alumina nas temperaturas de 10 °C (Experimento B.1) e 25 °C (Experimento B.2), sem repouso de 24 horas.....	35
Tabela 10: Resultados dos experimentos de retenção realizados com a fração G3 (200-230mesh) da alumina nas temperaturas de 10 °C (Experimento C.1) e 25 °C (Experimento C.2), com repouso de 24 horas.....	35
Tabela 11: Variação do pH durante os experimentos de retenção realizados com a fração G3 (200-230mesh) da alumina nas temperaturas de 10 °C (Experimento C.1) e 25 °C (Experimento C.2), com repouso de 24 horas.....	36
Tabela 12: Percentagem de massa de cromo lixiviada no experimento de lixiviação realizados com as amostras de alumina fração G3 resultantes do experimento A.2 empregando água destilada (experimento D.1) e solução de ácido clorídrico (experimento D.2).....	37
Tabela 13: Percentagem de massa de cromo lixiviada no experimento de lixiviação realizados com as amostras de alumina resultantes do experimento A.2 empregando água destilada soluções ácidas e neutra e agitação com ultrassom.....	38
Tabela 14: Resultados dos experimentos realizados com caulinita e gibbsita nas temperaturas de 10 e 25 °C sem e com repouso de 24 horas.....	39

Tabela 15: Resultados dos experimentos de retenção realizados com peneira molecular nas temperaturas de 10 e 25 °C, sem repouso de 24 horas.....	44
Tabela 16: Resultados dos experimentos de retenção realizados com peneira molecular nas temperaturas de 10 e 25 °C, com repouso de 24 horas.....	45
Tabela 17: Resultados da análise da concentração de íons alumínio para os experimentos de retenção realizados com peneira molecular nas temperaturas de 10 e 25 °C, sem e com repouso de 24 horas.....	45
Tabela 18: Valores iniciais e finais do pH durante os experimentos de retenção realizados com peneira molecular nas temperaturas de 10 e 25 °C, sem e com repouso de 24 horas...	46
Tabela 19: Resultados da análise da concentração de íons alumínio para os experimentos de solubilização realizados com peneira molecular empregando-se soluções de ácido clorídrico em diferentes concentrações.....	50
Tabela 20: Resultados da análise da concentração de íons cromo para os experimentos de lixiviação realizados com peneira molecular saturada com solução de cromo empregando-se água destilada (experimento M.1) e solução de cloreto de potássio (experimento M.2).....	50
Tabela I: Resultados da análise por espectrofotometria de absorção atômica do sobrenadante antes e depois do tratamento com sílica.....	57
Tabela II: Resultados das determinações calorimétricas.....	57
Tabela III: Resultados dos experimentos de retenção realizados com a fração G3 (200-230 <i>mesh</i>) da alumina na temperatura de 10 °C.....	66
Tabela IV: Resultados dos experimentos de retenção realizados com a fração G3 (200-230 <i>mesh</i>) da alumina na temperatura de 25 °C.....	67
Tabela V: Resultados dos experimentos de lixiviação empregando água destilada (experimento D.1) e solução de ácido clorídrico (experimento D.2).....	68

RESUMO

SOARES, Lilliane Catone. Universidade Federal de Minas Gerais, fevereiro de 2010. *Estudo da retenção de cromo em alumina, gibbsita e aluminossilicatos e avaliação dos processos de lixiviação*. Orientador: Maria Irene Yoshida.

Encontram-se na literatura diferentes processos envolvendo tratamento de soluções contendo metais pesados na sua forma iônica. O método mais empregado para a remoção de metais pesados de efluentes baseia-se na precipitação dos cátions metálicos, em solução, pela adição de agentes precipitantes. Estes agentes podem ser soluções de hidróxidos ou de sulfetos, pois estas geram precipitados de baixa solubilidade. No entanto, apesar de muito eficiente, a precipitação é um método de tratamento sujeito a críticas porque gera um resíduo sólido e, portanto, não soluciona totalmente o problema. Assim, além dos métodos baseados em precipitação, existem os baseados em adsorção e troca iônica. Diversos estudos de retenção de metais pesados por adsorventes e trocadores iônicos têm sido relatados na literatura. Dentre eles, destacam-se os aluminossilicatos e, especificamente, as zeólitas.

Neste trabalho, relatamos o estudo da retenção do íon cromo por alumina, gibbsita, uma peneira molecular comercial e caulinita, um aluminossilicato natural, em diferentes condições de concentração de cromo em solução, temperatura e tempo de contato entre as soluções e as fases estacionárias, paralelamente com estudos de lixiviação do íon cromo retido nesses materiais.

Embora sejam necessários experimentos complementares para elucidar a natureza intrínseca do processo de retenção, verificou-se que a peneira molecular e a gibbsita são as fases mais eficientes para a retenção do íon cromo, ambas com capacidade de retenção quase total e alta resistência a processos de lixiviação.

ABSTRACT

SOARES, Liliane Catone. Universidade Federal de Minas Gerais, fevereiro de 2010. *Study of retention of chromium in alumina, gibbsite and aluminosilicates and evaluation of leaching*. Adviser: Maria Irene Yoshida.

There are descriptions of various processes which can promote the elimination of the heavy metal ions present on aqueous waste. Most of those processes relies on the use of precipitating agents, such as hydroxides or sulfides. However these methods are open to criticism since they generated by themselves more solid wastes and there is no such thing as a totally insoluble salt. Other methods employ solid phases that can retain the ions trough adsorption or ion exchange mechanisms. There are, for instance, various reports describing the use of zeolites, aluminosilicates etc., on those retention processes with very significant results.

Herein we report the study of the retention of the ion chrome by alumina, gibbsite, a commercial molecular sieves and kaolinite, an aluminosilicate found on the nature, using different conditions of concentration chromium in solution, temperature and contact time, complemented with studies on the discharge of the ion from these materials.

Though the inner nature of the retention processes needs further experiments to be clarified, molecular sieves and gibbsite proved to be the most successful phase for the retention of the ion chrome due the almost absolutely ratio of the retention theirselves and their high resistance against leaching processes.

1. INTRODUÇÃO

Encontram-se, na literatura, diferentes processos envolvendo tratamento de soluções contendo metais pesados na sua forma iônica. Estes processos, em geral, baseiam-se na imobilização dos cátions metálicos com a conseqüente minimização dos danos causados por estes ao meio ambiente.

O método mais empregado para a remoção de metais pesados de efluentes é a precipitação dos cátions metálicos, em solução, pela adição de agentes precipitantes. Estes agentes podem ser soluções de hidróxidos ou de sulfetos, pois estas geram precipitados de muito baixa solubilidade. Em um trabalho anterior (SOUZA *et al*, 2007), por exemplo, foi descrito o sucesso obtido no tratamento de um resíduo com altas concentrações de mercúrio, cromo, estanho, ferro e manganês e baixo valor de pH, empregando soluções de hidróxidos.

No entanto, apesar de muito eficiente, a precipitação é um método de tratamento sujeito a críticas porque gera um resíduo sólido e, portanto, não soluciona totalmente o problema. Por exemplo, mesmo o sulfeto de mercúrio, cuja constante de solubilidade é da ordem de 10^{-53} pode se solubilizar através da formação de complexos solúveis, contaminando o meio aquático (FREIRE *et al*, 2000; MICARONI *et al*, 2000). Além disso, devemos levar em consideração que grandes volumes de soluções de resíduos ou soluções muito diluídas dificultam o processo de precipitação. A natureza do precipitado também pode dificultar a sua separação da solução e, em soluções muito diluídas, o sólido formado pode ficar em suspensão e não decantar.

Assim, além dos métodos baseados em precipitação, existem os baseados em processos eletroquímicos (ZHANG & RUSLING, 1995), adsorção e troca iônica. Em relação a esses dois últimos processos, foi descrito na literatura o emprego de compostos naturais na retenção significativa de metais pesados: bentonitas e vermiculitas para a adsorção de íons de cobre (SANTOS *et al*, 2002); bentonitas para a remoção de chumbo de soluções aquosas ácidas (NASEEM & TAHIR, 2001); vermiculita massapé paulistana para adsorção de íons bivalentes (CHUI, 2005), zeólitas para remoção de cobre de soluções aquosas (PERGHER *et al*, 2005), zeólita natural escolécita para a remoção de metais pesados de efluentes industriais (DAL BOSCO *et al*, 2004), aluminossilicatos como clinoptilolita, cianita, bentonitas, montmorilonitas para a remoção de metais pesados (AGUIAR *et al*, 2002); cianita para a remoção de metais pesados de resíduos (AJMAL *et al*, 2001), diatomita para a adsorção de íons de chumbo e manganês (AL-DEGS *et al*, 2001); ácidos húmicos para adsorção de íons de cobre e de cádmio (CANELLAS *et al*, 1999); serragem para adsorção de metais pesados (SCIBAN *et al*, 2007) e muitos outros.

1.1. APRESENTAÇÃO DO TRABALHO

Em experimentos anteriores (ANEXOS 1 e 2), testou-se a eficiência de determinadas fases estacionárias (alumina, celite, florisil e sílica) na retenção de cátions metálicos presentes em uma amostra, empregando-se colunas de vidro com diâmetro interno de 3,3cm e altura total de 58,0cm, preenchidas com três quartos do seu volume pelas fases estacionárias.

Essa amostra constituía-se no sobrenadante separado de um resíduo proveniente da aula prática *Determinação de ferro em minério de ferro via dicromatometria e permanganimetria*, ministrada pelo setor de Química Analítica do departamento de Química da UFMG. Como um todo, o resíduo era composto por uma solução de coloração cinza esverdeada e um sedimento branco gelatinoso. O sobrenadante apresentava baixo valor de pH e presença de cátions de ferro, estanho, manganês, cromo e mercúrio.

Inicialmente, as fases foram estudadas individualmente e verificou-se que:

- a. A retenção na coluna de alumina foi, aparentemente, muito eficiente, no entanto, o tempo gasto para o processo foi muito longo.
- b. A coluna de celite não foi eficiente para reter os metais.
- c. A coluna de florisil não forneceu bons resultados, pois uma pequena porção deste material solubilizava-se na amostra, tornando-a opaca e rica em magnésio proveniente do florisil. No entanto, em outro trabalho verificamos que o uso de florisil, não em colunas, foi eficiente para a retenção de manganês proveniente de um resíduo líquido contendo cátions metálicos (ANEXO 3).
- d. O processo de retenção na coluna de sílica não foi eficiente apesar de ser mais rápido quando comparado com o da coluna de alumina.

No entanto, quando em mistura, foi possível chegar a uma proporção adequada das fases estacionárias que combinasse alta eficiência na retenção dos cátions metálicos e curto tempo de filtração.

Em consequência dessas varreduras, foi possível concentrar-se no emprego de sílica e alumina como as fases mais adequadas para o estudo dos processos de retenção dos cátions em questão.

Baseando-se nesses resultados, foram selecionadas a sílica e a alumina para a realização de mais experimentos. Esses materiais são largamente empregados em estudos de adsorção, são de fácil obtenção e encontrados naturalmente no ambiente e também industrializados. Paralelamente, foram realizados alguns experimentos com uma amostra de gibbsita, uma das variedades polimórficas do hidróxido de alumínio.

Estudou-se também o processo de retenção por aluminossilicatos (materiais cuja estrutura cristalina é formada por unidades de alumina e sílica) e, para isso, empregou-se

um aluminossilicato natural, a caulinita, e um aluminossilicato sintético, a peneira molecular do fabricante *Sigma-Aldrich*.

Além disso, foram realizados alguns testes de lixiviação para se avaliar quais seriam as condições necessárias para ocorrência do deslocamento ou troca dos íons retidos pela fase estacionária. É esperado que o processo de retenção envolvido seja reversível, assim como são, normalmente, os fenômenos de adsorção e troca iônica. Essa provável reversibilidade permite que as fases estacionárias sejam empregadas para retirar íons presentes em grandes volumes de resíduos e, portanto, possam ser tratadas, após a sua saturação, com um pequeno volume de solução para lixiviação dos íons retidos e, reaproveitadas. A solução assim obtida poderia ser tratada com agentes precipitantes e os resíduos sólidos resultantes encaminhados para uma disposição final. Alternativamente, a própria fase estacionária poderia ser encaminhada, sem mais tratamentos, para esse destino.

1.2. OBJETIVOS

- a. Estudar e comparar a retenção de cromo por alumina e gibbsita e pelos aluminossilicatos caulinita, aluminossilicato natural, e uma peneira molecular comercial em diferentes condições de concentração de cromo em solução, temperatura e tempo de contato, bem como tentar elucidar os possíveis processos de retenção envolvidos em cada caso.
- b. Avaliar, por meio de testes de lixiviação, as condições necessárias para que haja o deslocamento ou troca dos íons retidos pela fase estacionária.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ASPECTOS GERAIS SOBRE SORÇÃO EM MINERAIS

A sorção é o processo no qual espécies químicas se acumulam na superfície de sólidos e pode envolver interações do tipo sólido-sólido, sólido-gás ou sólido-líquido. O último tipo de sorção, no qual há partição de espécies químicas da fase aquosa para fase sólida, é importante em diferentes contextos, como a formação de minerais e depósitos de metais preciosos, dissolução mineral e intemperismo, dispersão de contaminantes em águas subterrâneas, processamento de minerais, tratamento de água, esgotos e efluentes industriais etc (BROWN *et al* in VAUGHAN & PATTRICK,1995).

As superfícies de óxidos, hidróxidos e silicatos são carregadas eletricamente quando entram em contato com água devido à ionização de grupos funcionais MOH (M representa um íon metálico da superfície do sólido). A magnitude e o sinal da carga variam com o pH da solução. A sorção na interface água-mineral pode envolver a reação adicional de alguns adsorbatos com os sítios MOH do adsorvente, resultando na perda de uma ou mais moléculas de água de hidratação do íon adsorbato e a formação de uma ligação química relativamente forte entre o adsorvente e o adsorbato. Este processo é denominado *adsorção específica* ou *quimiossorção* e a espécie adsorvida é referida como um *complexo de adsorção de esfera interna*. Uma interação mais fraca pode ocorrer entre o íon hidratado e a superfície mineral na qual moléculas de água de hidratação são retidas. Neste caso, o adsorbato não é ligado diretamente à superfície e a atração é devida principalmente à atração eletrostática de longo alcance e ligações de hidrogênio. Este processo é denominado *adsorção não-específica* e a espécie adsorvida é referida como *complexo de adsorção de esfera externa* (BROWN *et al* in VAUGHAN & PATTRICK,1995).

A sorção pode também envolver a formação de um precipitado na superfície do mineral, o qual é caracterizado por uma estrutura tridimensional que pode ser cristalina ou não-cristalina. Quando o precipitado consiste de espécies químicas derivadas de ambos a solução aquosa e a dissolução do mineral, ele é chamado de *co-precipitado*. Se os íons adsorbatos da solução apresentam tamanho e valência similares aos íons do mineral e a estrutura do co-precipitado é similar à estrutura do adsorvente, o processo de co-precipitação pode resultar numa solução sólida verdadeira. A *absorção* consiste em um processo de sorção no qual o adsorbato é incorporado na estrutura cristalina do adsorvente, incluindo a formação de uma solução sólida através da co-precipitação ou difusão (figura 1) (BROWN *et al* in VAUGHAN & PATTRICK,1995).

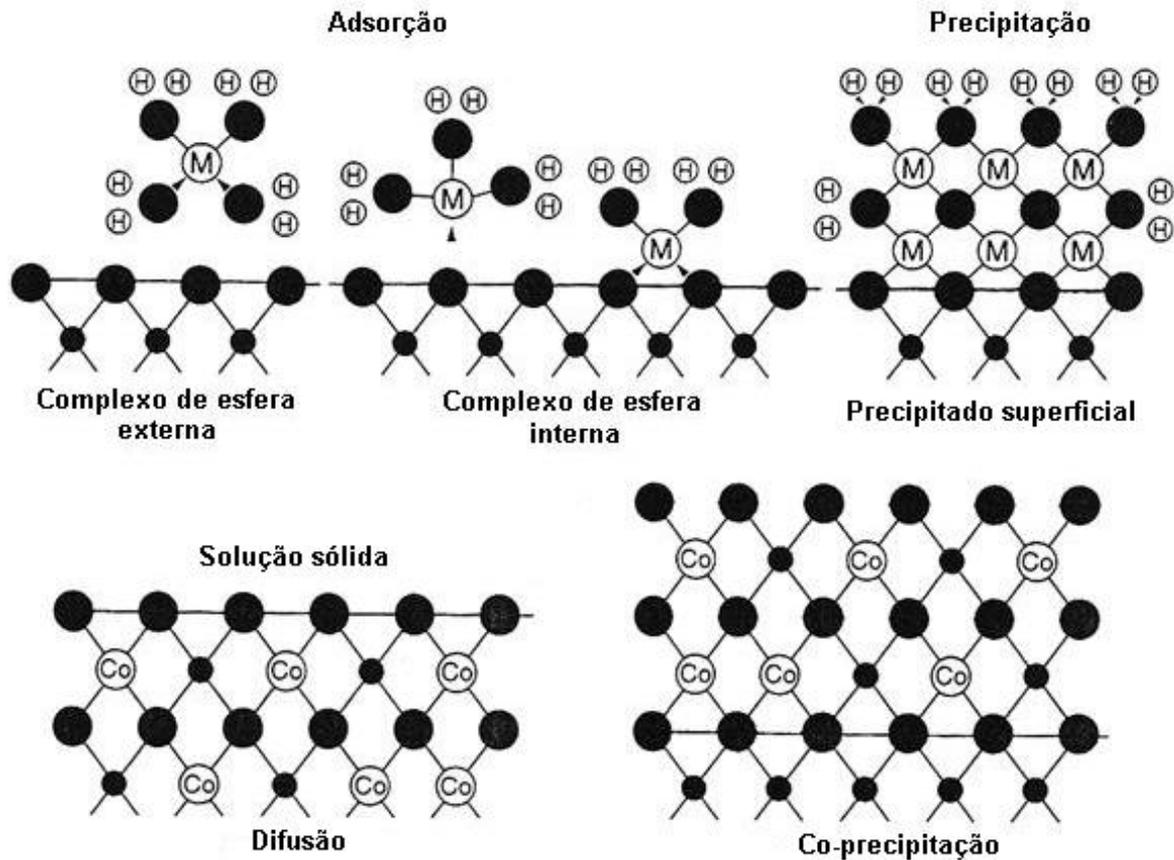


Figura 1: Possíveis processos de sorção na interface água-mineral (representado pela linha horizontal-solução aquosa acima, substrato mineral abaixo). Os círculos grandes sombreados representam átomos de oxigênio e os círculos pequenos sombreados representam átomos de íons metálicos do mineral. Os círculos grandes rotulados com a letra "M" representam íons metálicos da solução aquosa e os círculos pequenos rotulados com a letra "H" representam prótons. Complexos de esfera interna e externa são mostrados, incluindo dois modos diferentes de ligação no complexo de esfera interna (monodentado e bidentado). As figuras representando difusão e co-precipitação mostram dois modos possíveis de absorção de cobalto em calcita (adaptado de VAUGHAN & PATTRICK, 1995).

Os processos de sorção na interface sólido-água têm sido estudados predominantemente por métodos macroscópicos, como medições de retenção de adsorbato e carga superficial do adsorvente em função do pH, concentração do adsorbato, força iônica e tempo. Cada um desses trabalhos tem fornecido uma gama de informações sobre a natureza do processo de sorção e tem conduzido à maioria dos atuais modelos de sorção na interface sólido-água. No entanto, todos esses modelos macroscópicos requerem um banco de dados termodinâmicos e hipóteses acerca da natureza dos sítios reativos da superfície, da natureza das espécies sorvidas e da natureza elétrica da dupla camada para prever a dependência da partição do íon em relação ao pH da solução, concentração do íon metálico e força iônica. O uso de modelos de superfície de complexação para prever o comportamento de sorção e partição dos íons metálicos em amplas faixas de condições requer um nível preciso de descrição do processo de sorção. No entanto, as medidas macroscópicas nas quais estes modelos são baseados são incapazes de fornecer esse tipo

de informação. Recentemente, novos métodos microscópicos (particularmente métodos espectroscópicos baseados em radiação síncrotron) têm sido desenvolvidos e usados no estudo da interface mineral-água. Dentre os métodos macroscópicos mais usados nos estudos da sorção de íons de soluções aquosas em sólidos está a medida da retenção de íons da solução aquosa em função do pH da solução e força iônica sob temperatura e pressão constantes (BROWN *et al* in VAUGHAN & PATTRICK, 1995).

Em geral, a sorção específica de ânions na superfície de óxidos, oxihidróxidos e silicatos aumenta com a diminuição do pH. A sorção de ânions nesses sólidos normalmente resulta no aumento do pH da solução, o que sugere uma troca do ânion por um hidróxido da superfície. A sorção de cátions na superfície de óxidos, oxihidróxidos e silicatos geralmente é baixa em baixos valores de pH e aumenta com o aumento do pH, ao contrário do comportamento observado para ânions. O pH de uma solução geralmente diminui quando cátions são adsorvidos nessas superfícies, sugerindo a troca dessas espécies por um próton da superfície (BROWN *et al* in VAUGHAN & PATTRICK, 1995).

A adsorção específica de metais em alguns óxidos de ferro, alumínio e manganês tem sido considerada como fator fundamental na retenção de metais pesados em solos (SPARK *et al.*, 1995; ZASOSKI e BURAU, 1988). Assim, a adsorção específica permite a atenuação de metais pesados no solo. A idéia de sítios específicos de adsorção surgiu, uma vez que alguns metais pesados, mesmo em baixíssimas concentrações, eram adsorvidos preferencialmente, mesmo na presença de grande excesso de eletrólitos (EGREJA FILHO, 2000). ZACHARA *et al.* (1992), investigando o mecanismo de retenção de Cd^{2+} em diferentes óxidos e filossilicatos, concluíram que a adsorção do metal à caulinita e à gibbsita se dá de forma similar, através do alumínio das bordas. De acordo com McBRIDE (1994), a adsorção específica de metais pesados em óxidos de ferro e alumínio é muito dependente da existência de grupamentos -OH com valência parcialmente insatisfeita. Assim, alguns minerais terão maior poder de adsorção do que outros em função do número total de grupos hidroxila com valência não-satisfeita. A gibbsita, por exemplo, não apresenta esses grupos na sua face (001), estando todos os grupos -OH dessa superfície coordenados a dois íons Al^{3+} , o que satisfaz as suas valências segundo as regras de Pauling.

2.2. ÓXIDOS, HIDRÓXIDOS E OXIHIDRÓXIDOS DE ALUMÍNIO (PA HO SHU in DIXON & WEED, 1989; McBRIDE,1994; VAUGHAN & PATTRICK,1995)

Na literatura são empregadas nomenclaturas referentes aos compostos $\text{Al}(\text{OH})_3$ e AlOOH que implicam que moléculas livres de água estão presentes na estrutura, no entanto, dados obtidos a partir de difração por raios-x, ressonância magnética nuclear e espectroscopia na região do infravermelho mostram que a “água” está presente na forma de radicais hidroxilas e não como moléculas livres de água. Portanto, é recomendado pelo *International Committee on Aluminum Hydroxides Nomenclature* que $\text{Al}(\text{OH})_3$ e AlOOH sejam referidos como triidróxido de alumínio e oxihidróxido de alumínio, respectivamente. Recentemente, tais compostos têm sido referidos na literatura como hidróxido de alumínio e oxihidróxido de alumínio, respectivamente.

O hidróxido de alumínio existe como os polimorfos gibbsita, bayerita e nordstrandita. A estrutura da gibbsita é constituída por camadas superpostas de hidroxilas no empacotamento denso hexagonal com o átomo de alumínio ocupando dois de cada três possíveis posições octaédricas (figuras 2 e 3).

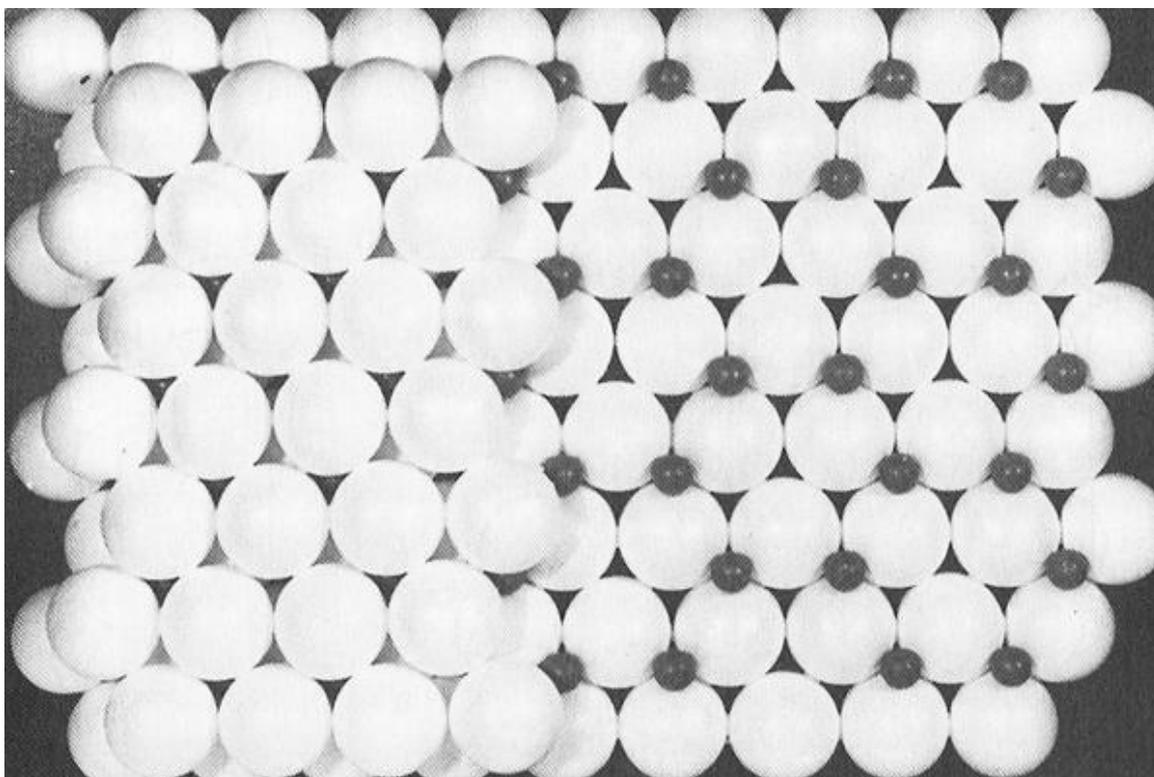


Figura 2: Modelo ilustrando a estrutura do $\text{Al}(\text{OH})_3$. As esferas pretas representam os íons Al^{3+} e as esferas brancas, os íons OH^- . Os grupos hidroxilas estão empacotados com os cátions metálicos, os quais se encontram numa estrutura do tipo sanduíche com as hidroxilas (adaptado de DIXON & WEED, 1989.).

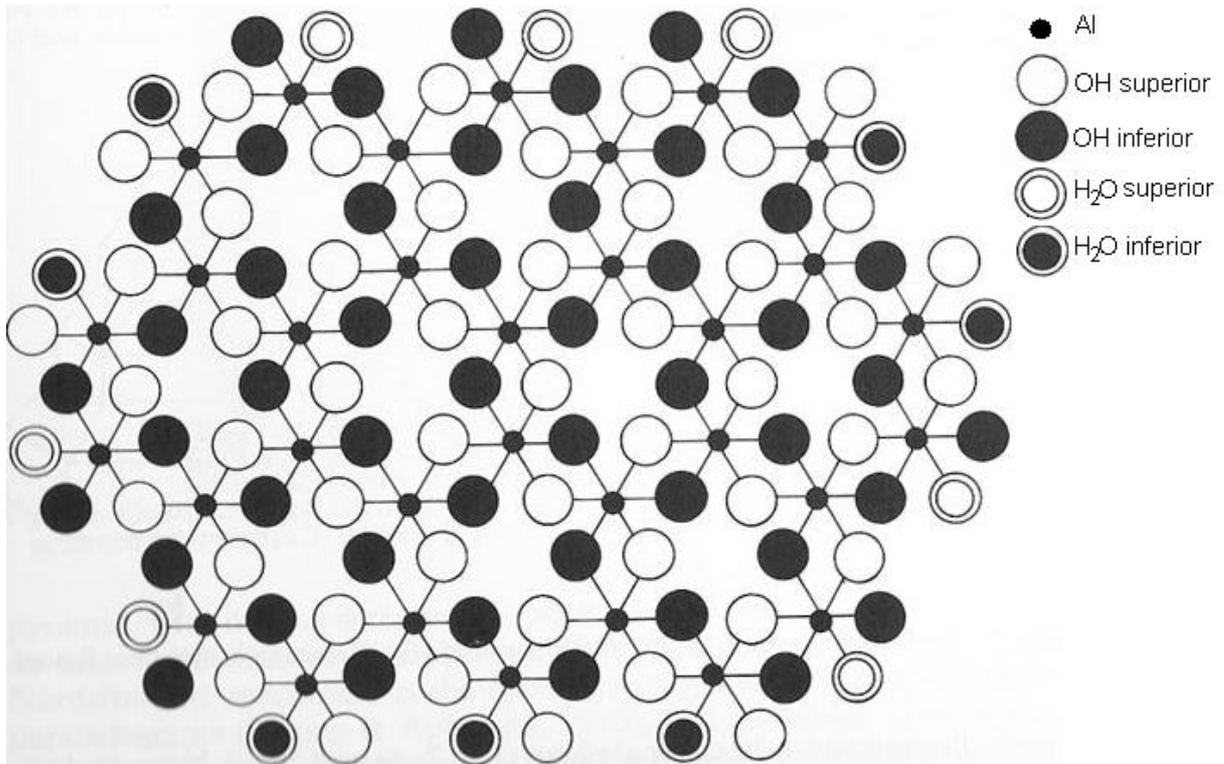


Figura 3: Representação esquemática da estrutura do $\text{Al}(\text{OH})_3$ (adaptado de DIXON & WEED, 1989).

A gibbsita é um dos principais componentes da fração argila dos solos visto que a gibbsita é um produto final do intemperismo avançado dos solos.

Existem duas hipóteses básicas para explicar a formação da gibbsita em solos e em depósitos bauxíticos. A primeira afirma que os minerais primários, principalmente os silicatos de alumínio são intemperizados diretamente até à gibbsita. Essa hipótese baseia-se no fato de que alguns depósitos de bauxita apresentam gibbsita e rocha inalterada separada por uma distância muito pequena. A segunda hipótese sugere a formação de gibbsita a partir de silicatos de alumínio passando por intermediários de minerais de argila, como nas seqüências:

Biotita → vermiculita → esmectita → caulinita → gibbsita

Feldspato → caulinita → gibbsita.

Essa hipótese baseia-se na observação da presença dominante de gibbsita em solos de intemperismo bastante avançado e bauxitas, ao passo que em solos um pouco menos intemperizados, a caulinita é quase sempre o mineral dominante. Deve-se notar que ambas as hipóteses podem ser verdadeiras e que elas não são mutuamente exclusivas.

No solo, o hidróxido de alumínio desempenha um papel importante relacionado à sua superfície. Para a compreensão de suas características superficiais, algumas considerações devem ser feitas:

- a. O ponto de carga zero, ou PCZ (segundo McBRIDE *in* DIXON & WEED (1989), o PCZ pode ser definido como o pH no qual a carga negativa da superfície se iguala à carga positiva) para os hidróxidos de alumínio tem sido relatado compreendendo a faixa de pH 5,0 a 9,4. Estudos mais recentes resultaram em valores na faixa de pH de 8,0 a 9,2. No entanto, a maioria dos estudos tem sido feita em pseudoboemita ou óxido de alumínio (Al_2O_3), enquanto que informações sobre $\text{Al}(\text{OH})_3$ cristalino são escassas. O efeito da estrutura e composição no PCZ não é conhecido claramente.
- b. Em todos hidróxidos, oxihidróxidos e óxidos de alumínio conhecidos, grande parte dos grupos OH^- ou O^{2-} da superfície são ligados entre íons Al^{3+} similar ao interior da estrutura e são, portanto, inativos. Somente a hidroxila ligada ao átomo de alumínio da borda quebrada é reativa.
- c. A superfície reativa Al-OH adsorve íons H^+ ou OH^- , mas nem todos os grupos hidroxila da superfície adsorvem esses íons no mesmo valor de pH. Em vez disso, eles se comportam como eletrólitos polivalentes fracos. Acima do PCZ, a superfície é negativamente carregada com a sua magnitude gradualmente aumentada com o aumento do pH. Abaixo do PCZ, a superfície é positivamente carregada com a sua magnitude gradualmente aumentada com a diminuição do pH.
- d. A superfície Al-OH é mais estável que Al-O em sistemas aquosos. Apesar de oxihidróxidos e óxidos de alumínio conter Al-O em sua estrutura, sua superfície Al-O pode converter-se em Al-OH quando imersa em água.

O hidróxido de alumínio pode reter diversos ânions. Em sua estrutura, cada íon Al^{3+} externo compartilha quatro íons hidroxila com outros dois íons Al^{3+} , e os outros dois sítios remanescentes de coordenação são ocupados por uma molécula de água ou uma hidroxila (hidroxila que não está em ponte), dependendo do pH. A adsorção química de alguns ânions deve envolver a troca de um ligante com outra molécula de água ou hidroxila. Foram sugeridos três tipos de adsorção:

- a. Adsorção não-específica: alguns ânions como nitrato, perclorato e cloreto podem ser adsorvidos somente por superfícies carregadas positivamente.
- b. Adsorção específica de ânions de ácidos completamente dissociados como sulfato e fluoreto: estes ânions são quimicamente adsorvidos, envolvendo a troca de um ligante com a molécula de água da superfície. Sua adsorção ocorre apenas abaixo do PCZ.
- c. Adsorção específica de ânions de ácidos fracos, como fosfato e silicato (ou ácido silícico): a adsorção destes ânions ocorre no ou acima do PCZ, envolvendo uma troca com a hidroxila.

A condição para cada adsorção é a presença de um doador de próton e um receptor de próton. Foi proposto um esquema para explicar a mobilidade relativa de diferentes ânions em solo, agrupando-os em quatro categorias de acordo com sua afinidade pelo íon Al^{3+} .

- Ânions com fraca afinidade, como nitrato, perclorato e cloreto, podem estar presentes somente na camada difusa, exceto em sistemas completamente desidratados.
- Ânions com moderada afinidade, como o sulfato, podem ser quimicamente adsorvidos na superfície do hidróxido de alumínio envolvendo uma troca com molécula de água. A troca com a hidroxila é provavelmente limitada. A adsorção ocorre somente abaixo do PCZ.
- Ânions com forte afinidade, como o fosfato, são capazes de remover o grupo hidroxila da superfície ou para liberar H^+ de ácido fosfórico (H_3PO_4), dihidrogenofosfato (H_2PO_4^-) e monodrogenofosfato (HPO_4^{2-}). Portanto, o ânion fosfato pode ser adsorvido no PCZ ou acima do PCZ. As espécies adsorvidas não são necessariamente as mesmas espécies presentes em solução.
- Ânions com afinidade muito forte (como o fluoreto) podem não somente remover o grupo hidroxila que não está em ponte mas, também, quebrar as ligações Al-OH-Al , resultando na destruição da estrutura do $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Os hidróxidos de alumínio também podem adsorver diversos cátions polivalentes. A adsorção é função do valor do pH do meio e varia com a natureza do cátion, ou seja, diferentes cátions são adsorvidos em diferentes faixas de pH. A figura 4 mostra a adsorção de oito cátions divalentes por alumina gel, dos quais, sete foram completamente adsorvidos abaixo do PCZ (pH 9,4). Grande parte do estrôncio presente foi adsorvida abaixo do PCZ enquanto que o bário (não mostrado na figura) foi o único cátion divalente estudado que foi, em grande parte, adsorvido acima do PCZ.

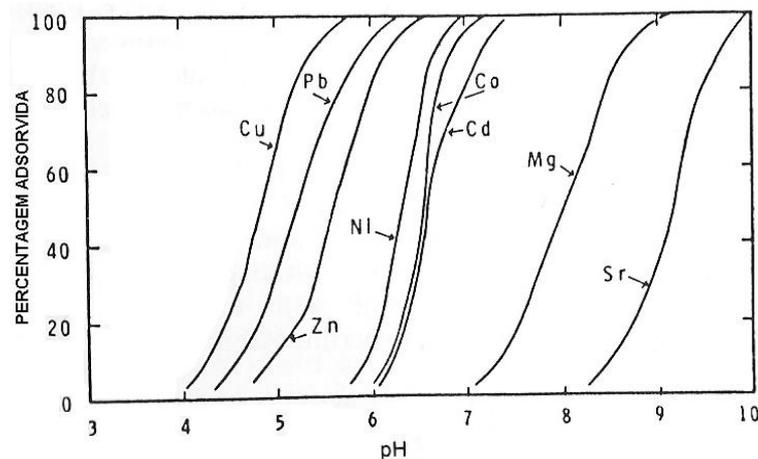


Figura 4. Curvas de adsorção para oito cátions divalentes em solução por alumina gel (adaptado de Kinniburgh *et al.*, 1976).

PA HO SHU in DIXON & WEED (1989) afirma que KINNIBURG *et al.* (1976) sugeriram que a força relativa de adsorção do cátion pela alumina em gel poderia ser expressa pelo valor do pH no qual metade da quantidade presente de cátion foi adsorvida (pH_{50}). Os autores sugeriram a seguinte seqüência, na qual o número entre parênteses corresponde ao valor de pH_{50} :

Cu (4,8) > Pb (5,2) > Zn (5,6) > Ni (6,3) > Co (6,5) > Cd (6,6) > Mg (8,1) > Ca (9,1) > Sr (9,2) > Ba (10,5).

Diversos modelos têm sido propostos para a adsorção específica de cátions divalentes: (a) troca H^+/M^{2+} , (b) adsorção preferencial do produto hidrolizado e, (c) hidrólise induzida de cátions na superfície dos hidróxidos de alumínio. Embora os modelos apresentem caminhos diferentes de reação, todos resultam na perda de prótons para a solução.

Este modelo sugere a troca como competição entre íons H^+ e M^{2+} pelo átomo de oxigênio da superfície. A maioria dos cátions divalentes possui afinidade pelo oxigênio e, portanto, pode competir com o próton pela superfície Al-OH ou $\text{Al-H}_2\text{O}$. Se a afinidade é suficientemente forte para liberar o próton da hidroxila ou da água do sítio reativo, ocorre a adsorção específica. Cátions que apresentam baixa afinidade pelo átomo de oxigênio, como íons de cálcio e estrôncio, podem liberar o próton da molécula de água somente em meio fortemente básico. A ligação formada é, provavelmente, Al-OH-M . A tendência relativa dos cátions metálicos formarem uma ligação covalente com o átomo de oxigênio pode ser relacionada com a sua eletronegatividade. Os cátions com alta afinidade pelo átomo de oxigênio, como íons de cobre e de chumbo, podem liberar o próton do grupo hidroxila até mesmo em meio ácido, resultando numa ligação Al-O-M . No entanto, abaixo de um certo valor de pH, o íon H^+ pode estar fortemente ligado ao átomo de oxigênio e, portanto, não pode ser trocado.

A capacidade de adsorção está relacionada mais à superfície reativa do que à superfície total. Por exemplo, a alumina não-cristalina é muito mais efetiva do que a gibbsita ou a pseudoboemita na adsorção de cobre. Além disso, os seguintes fatores também devem ser considerados na avaliação do efeito do pH na adsorção:

- a. Quanto mais alto o valor do pH, mais fácil o íon H^+ é liberado da superfície Al-OH ;
- b. Quanto mais baixo o valor do pH, mais moléculas de água estarão coordenadas ao átomo de alumínio em ponte e, conseqüentemente, menor será a energia necessária para retirar o próton da ligação $\text{Al-H}_2\text{O}$ do que da ligação Al-OH .

2.3. SILICATOS

A elevada afinidade do silício pelo oxigênio explica a existência de uma vasta gama de silicatos minerais e de compostos sintéticos de silício e oxigênio. Com exceção das fases raras a temperaturas elevadas, as estruturas dos silicatos constituem num tetraedro com o átomo de silício ocupando a posição central coordenado a átomos de oxigênio ocupando os vértices. Em geral, nos silicatos, os tetraedros compartilham os vértices e, mais raramente, arestas e faces (SHRIVER & ATKINS, 2006).

A diferença de eletronegatividade entre o átomo de silício e o de oxigênio faz com que a ligação resultante seja em torno de 50% de caráter covalente e 50% de caráter iônico. A relação entre os raios atômicos dos elementos silício e oxigênio resulta em um arranjo tetraédrico dos átomos de oxigênio em torno do átomo de silício, gerando uma hibridização do tipo sp^3 . Essas características estabilizam a estrutura, fazendo-a presente em todos os minerais silicatados.

Os aluminossilicatos são resultantes da substituição de átomos de silício por átomos de alumínio na estrutura dos silicatos. A substituição pode ocorrer em sítios tetraédricos e octaédricos, originando uma grande variedade desses minerais (SHRIVER & ATKINS, 2006). Posteriormente, será discutido como essa substituição proporciona propriedades importantes para esses materiais.

2.3.1. Caulinita

Muitos minerais importantes são variedades dos aluminossilicatos em camadas, nos quais, a unidade que se repete consiste em uma camada de silicato (figura 5a). Um exemplo de um aluminossilicato desse tipo, no qual não há elementos adicionais, é a caulinita (SHRIVER & ATKINS, 2006).

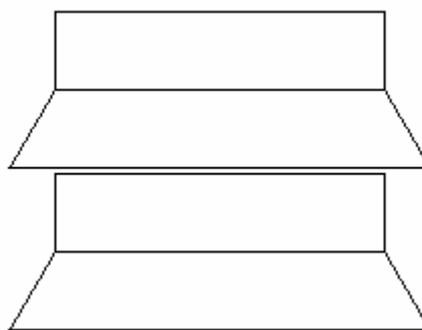


Figura 5a: Representação da estrutura em camadas da caulinita (adaptado de McBRIDE, 1994).

A caulinita é um filossilicato de fórmula $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ do grupo dos argilominerais (KLEIN, 1985). Normalmente, a caulinita é produto do intemperismo dos minerais primários sob condições ácidas. Ela é, provavelmente, o mineral argiloso silicatado mais encontrado nos solos do mundo inteiro.

A estrutura da caulinita pode ser descrita como resultante da ligação de dois mols de gibbsita sobre dois mols de sílica (figura 5b), mantendo-se as estruturas dos dois compostos, sendo classificada como um mineral do tipo 1:1 (figura 5a) (GARDOLINSKI *et al*, 2003).

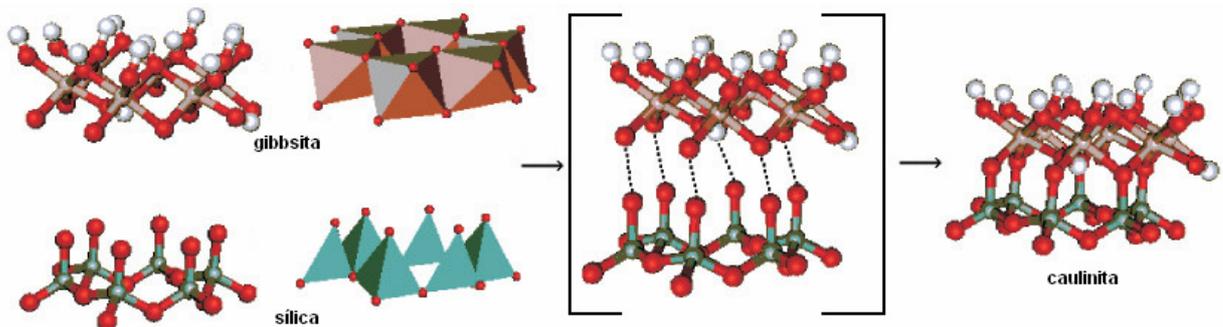


Figura 5b: Formação da caulinita a partir da gibbsita e da sílica (adaptado de GARDOLINSKI *et al*, 2003).

Nos minerais do tipo 1:1, a ligação entre uma lâmina de octaedro de alumínio com a lâmina de tetraedro de sílica é uma ligação iônica através do átomo de oxigênio apical da lâmina de tetraedros que se liga ao átomo de alumínio da lâmina de octaedros. As unidades 1:1 (figura 5a) são unidas entre si através de ligações de hidrogênio entre os átomos de oxigênio da lâmina tetraédrica com as hidroxilas da lâmina octaédrica (figura 6). As principais variedades polimórficas da caulinita são a haloisita, nacrita e diquita (DIXON & WEED, 1989) A haloisita apresenta também uma forma hidratada ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (KLEIN, 1985).

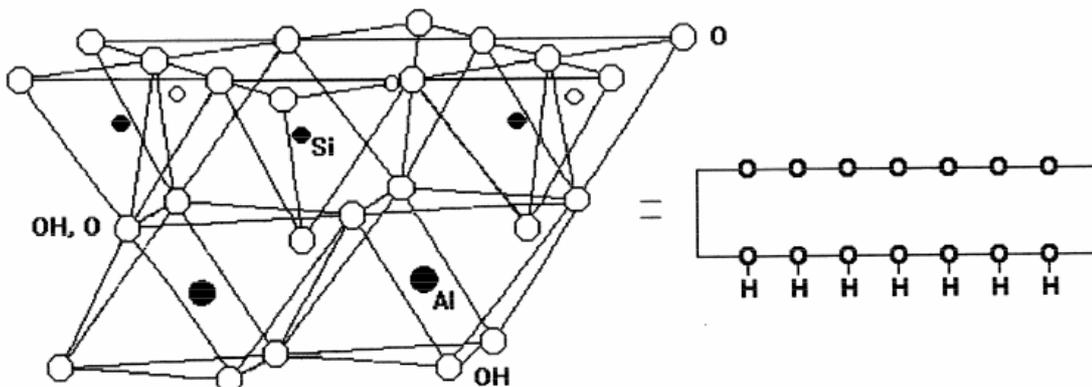


Figura 6: Estrutura da caulinita (GARDOLINSKI *et al*, 2001).

Por definição, não há substituição isomórfica em minerais silicatados tipo 1:1 como a caulinita. No entanto existem, na literatura, trabalhos cuidadosos de análises químicas de caulinitas supostamente puras nas quais outros elementos têm sido encontrados em pequenas quantidades como ferro e titânio. O próprio alumínio pode substituir o silício no tetraedro, gerando uma carga negativa, a qual seria traduzida em termos de troca catiônica. A caulinita pode, também, apresentar cargas variáveis de acordo com o pH do meio por causa da interface sólido-solução. As hidroxilas de superfícies podem ser protonadas ou desprotonadas dependendo da concentração de íons hidrônio, gerando cargas positivas ou negativas, respectivamente.

2.3.2. Peneiras moleculares e zeólitas

Segundo SHRIVER & ATKINS (2006), as peneiras moleculares são aluminossilicatos cristalinos que possuem estruturas abertas com poros de dimensões moleculares (figura 7). O nome “peneira molecular” foi dado pela observação de que esses materiais adsorvem somente moléculas menores do que as dimensões dos poros e, assim, podem ser empregadas para separar moléculas de tamanhos diferentes. Uma subclasse das peneiras moleculares são as zeólitas, aluminossilicatos com cátions tipicamente de metais alcalinos e alcalinos terrosos presos dentro de túneis ou gaiolas. Os autores citam que, além do papel de peneira molecular, as zeólitas podem trocar seus íons por aqueles presentes em uma solução.

As zeólitas foram descobertas em 1756 por um mineralogista sueco, Freiherr Axel Frederick Cronstedt, que denominou o grupo de minerais a partir das palavras gregas “zeo” (ferver) e “lithos” (pedra), ou seja, “pedras que fervem”, devido a sua característica peculiar de liberar bolhas ao serem imersas em água (COOMBS *et al.*, 1997).

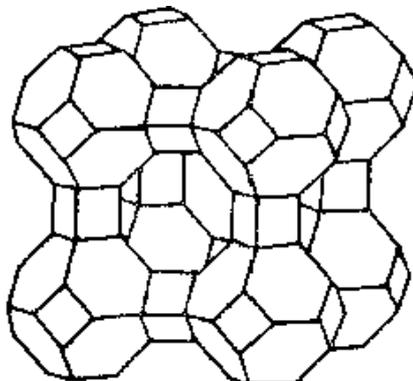


Figura 7: Representação da estrutura de uma zeólita do tipo A. Observe as gaiolas de sodalita (octaedro truncado), as gaiolas cúbicas pequenas e a supergaiola central (adaptado de SHRIVER & Atkins, 2006).

A curva TG referente à análise térmica de uma zeólita exibe um contínuo evento de perda de água com o aumento da temperatura, sendo que 80 a 90% de toda a água é perdida abaixo de 350°C. Essa perda de água em temperatura relativamente baixa ocorre através dos canais estruturais sem o colapso da estrutura. O colapso de toda a estrutura ocorre em temperaturas acima de 600°C. A zeólita desidratada pode ser completamente reidratada se emersa em água (DANA, 1981).

Segundo AGUIAR *et al* (2002) citando FIGUEIREDO (1987), as principais propriedades decorrentes das estruturas das zeólitas são: alto grau de hidratação; baixa densidade e um grande volume de espaços vazios quando desidratada; alta estabilidade da estrutura cristalina, mesmo quando desidratada; propriedades de troca catiônica; canais de dimensões uniformes nos cristais desidratados; propriedades catalíticas; adsorção seletiva de gases e vapores.

No entanto, alguns autores também falam em adsorção de metais quando se referem às zeólitas. Por exemplo, PERGHER *et al* (2005) realizaram estudos de adsorção de cobre por uma zeólita comercial NaX e DAL BOSCO *et al* (2004) empregaram a escolécita, uma zeólita natural, para realizar estudos de cinética de adsorção de diferentes pares de cátions metálicos, ambos os autores tinham como objetivo remover metais de efluentes industriais. Segundo JENNE (1998), os metais pesados podem ser imobilizados pelas zeólitas por dois mecanismos: adsorção química e, principalmente, troca iônica.

A adsorção ocorre pelo fato dos grupos funcionais (principalmente hidroxila) formarem fortes ligações químicas com o adsorvato, fora da esfera de hidratação (SHNIZATO, 2007 citando JENNE, 1998). Como o alumínio apresenta valência (3+) menor do que a do silício (4+), a estrutura do aluminossilicato apresenta uma carga negativa para cada átomo de alumínio. Esta carga é balanceada por cátions alcalinos ou alcalino-terrosos, chamados de cátions de compensação, intersticiais ou trocáveis, normalmente íons sódio, potássio e cálcio que são livres para se moverem nos canais da rede e podem ser trocados por outros cátions em solução mediante o fenômeno de troca iônica (AGUIAR *et al*, 2002).

As gaiolas das peneiras moleculares são definidas pela estrutura do cristal, por isso, são altamente regulares e de tamanho preciso. Conseqüentemente, as peneiras capturam com maior seletividade as moléculas do que sólidos de elevada área superficial como sílica gel ou carvão ativado. Como atuam de forma seletiva em função do tamanho das moléculas, as zeólitas também são empregadas na catálise heterogênea, como discutido por MARTINS & CARDOSO (2006) e LUNA & SCHUCHARDT (2001).

A estrutura da zeólita cristalina determina a sua seletividade entre os íons competidores, ao contrário da maioria dos trocadores iônicos não-cristalinos (ex: resinas orgânicas e géis inorgânicos). A clinoptilolita, por exemplo, possui uma capacidade de troca catiônica, CTC, relativamente baixa, no entanto, apresenta seletividade por cátions de raio

iônico grande (SHINZATO, 2007). SHINZATO (2007) citando KLEINÜBING (2006) afirma que as zeólitas são muito seletivas para cátions monovalentes por esses apresentarem baixas densidades de carga, enquanto que, para cátions divalentes, a seletividade é determinada, principalmente, por suas energias de hidratação.

Enfim, a aplicação de aluminossilicatos na remoção de metais pesados vem sendo muito estudada devido ao baixo custo, fácil obtenção e possibilidade de reutilização destes materiais (AGUIAR *et al*, 2002). Na literatura, encontram-se diversos estudos com peneiras moleculares usadas como adsorventes ou trocadores de metais pesados: zeólitas para remoção de cobre de soluções aquosas (PERGHER *et al*, 2005), zeólita natural escolécita para a remoção de metais pesados de efluentes industriais (DAL BOSCO *et al*, 2004), aluminossilicatos para a remoção de metais pesados (AGUIAR *et al*, 2002) e outros.

2.4. TOXICIDADE E DISPONIBILIDADE DO ÍON CROMO

O cromo é um elemento essencial necessário para o metabolismo normal de lipídeos e carboidratos. Estudos têm reportado os efeitos ocasionados pela deficiência de cromo no organismo humano como o aumento da glicemia, insulina, colesterol e triglicérides e diminuição da lipoproteína de alta densidade (HDL) (ANDERSON, 1998). Segundo GIANNETTI *et al* (2001), o íon Cr(III) faz parte do centro de biomoléculas que se encontram em mínimas quantidades no organismo humano. Sua principal função relaciona-se com o metabolismo da glicose, do colesterol e de ácidos graxos. Se a glicose não é metabolizada pelo organismo, o fígado não pode produzir glicogênio, que é a fonte de energia para os músculos.

No ambiente, o Cr(III) ocorre no solo principalmente como sólidos estáveis e fortemente adsorvido, enquanto a maioria das espécies de Cr(VI) (cromatos e dicromatos, por exemplo) são solúveis e móveis. Em solos não contaminados, o cromo é encontrado como Cr(III) devido ao alto potencial da redução do íon dicromato para cromo(III) (TOKUNAGA *et al*, 2003). A comunidade microbiana do solo pode promover a redução de Cr(VI) para Cr(III) diretamente através de vias enzimáticas (LOVLEY, 1993) e, indiretamente, através de reações que liberam agentes redutores como íons Fe(II), sulfeto e compostos orgânicos (LOVLEY *et al*, 1991). A contaminação por cromo em agregados de solos biologicamente ativos pode ser fortemente limitada devido à redução para a forma insolúvel Cr(III). Nos domínios de difusão limitada, a contaminação por cromo pode ser restrita a regiões exteriores em contato com caminhos de fluxo preferencial, deixando inalterada a região mais profunda do núcleo do agregado (TOKUNAGA *et al*, 2003).

Segundo GIANNETTI *et al* (2001), o cromo é empregado principalmente na fabricação de aços inoxidáveis e outras ligas metálicas. Na forma do mineral cromita, é

empregado na indústria de refratários na fabricação de tijolos de fornos metalúrgicos. Os compostos de cromo produzidos pela indústria química são usados na indústria de tratamentos superficiais (por exemplo, a galvanoplastia), manufatura de pigmentos, curtume de couro, tratamento de madeira e tratamento de água (empregado como inibidor da corrosão na água de torres de resfriamento). Segundo o autor, devem ser tomados cuidados especiais na manipulação durante o processo industrial e no tratamento dos resíduos contendo cromo. O cromo pode atingir o lençol freático, reservatórios ou rios ou ser absorvido pelas plantas.

A adição de adubos orgânicos a solos minerais contaminados com Cr(VI) reforçam a redução do Cr(VI) para Cr(III), reduzindo a biodisponibilidade de cromo para absorção pelas plantas. Componentes específicos do DOC (carbono orgânico dissolvido) facilitam a redução do Cr(VI) em solos. Um dos principais problemas inerentes associados com as técnicas de imobilização, em geral, é que, embora os metais tornem-se menos biodisponíveis, a concentração total de contaminantes em solos permanece inalterada. O metal imobilizado pode tornar-se biodisponível com o tempo através do processo de intemperismo ou através de decomposição avançada de matéria orgânica do solo (BOLLAN *et al*, 2003).

Apesar do íon Cr(III) ser fortemente retido sobre as partículas do solo, as espécies de Cr(VI) são muito pouco adsorvidas e são prontamente disponíveis para absorção pelas plantas e lixiviação para águas subterrâneas (JAMES & BARTLETT, 1983). As condições adequadas para a redução do Cr(VI) ocorre quando a matéria orgânica está presente para agir como um doador de elétrons (BOLLAN *et al*, 2003), além disso, a redução é favorecida em solo ácido ao invés de solos alcalinos (BARTLETT & KIMBLE, 1976).

O cromo no estado de oxidação 6+ é reconhecidamente carcinogênico. A fumaça contendo esta espécie causa uma variedade de doenças respiratórias e câncer. O contato da pele com os compostos de cromo pode causar dermatite alérgica e, mais raramente, ulcerações na pele formando cicatrizes e até perfurações do septo nasal. Há suspeitas de que esta espécie possa afetar o sistema imunológico de seres humanos (GIANNETTI *et al*, 2001).

De acordo com a CETESB, as concentrações de cromo em água doce são muito baixas, normalmente inferiores a $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Devido à maior toxicidade do cromo hexavalente, os limites máximos são estabelecidos basicamente em função dessa espécie.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Os experimentos com a sílica foram realizados com um resíduo composto por uma solução de coloração cinza esverdeada e um sedimento branco gelatinoso. O resíduo, proveniente das análises de determinação de ferro em minério de ferro via permanganimetria e dicromatometria, era composto por um sedimento de calomelano e um sobrenadante. Este último apresentava baixo valor de pH e altas concentrações de cátions de ferro, manganês e cromo, além de estanho e mercúrio em menores concentrações.

Estes experimentos tinham como objetivo principal determinar o calor da interação entre a solução e a sílica. O procedimento e os resultados estão detalhados no ESTUDO COMPLEMENTAR. A fim de se simplificar o estudo, os demais experimentos, discriminados a seguir, foram realizados com soluções preparadas em laboratório, de um único cátion metálico, o íon cromo (III).

A solução estoque de cromo (III) $100\mu\text{g mL}^{-1}$ foi preparada a partir da dissolução do reagente PA cloreto de cromo (III) hexaidratado do fabricante Vetec. As soluções de cromo (III) 2, 5, 10, 15 e $20\mu\text{g mL}^{-1}$ foram preparadas a partir da diluição da solução estoque.

Em todos os experimentos em que ocorre agitação em balão de fundo redondo, seja com alumina, caulinita, gibbsita ou peneira molecular, a agitação mencionada foi promovida por um agitador rotativo, em velocidade de cerca de 80rpm , durante 30 minutos, em banho de água na temperatura especificada no experimento.

Nos experimentos de retenção, empregou-se erlenmeyer de poliestireno para evitar a adsorção de cromo na superfície do material como ocorre com o vidro. No entanto, esta preocupação só foi considerada nas etapas de repouso, pois se considera essa a etapa mais crítica do processo de retenção. Além disso, nas etapas de agitação com rotação, foram utilizados balões de fundo redondo os quais não são fabricados em poliestireno.

As análises dos cátions cromo e alumínio foram realizadas via espectrometria por absorção atômica nos espectrômetros *GBC Avanta* da infra-estrutura do Departamento de Engenharia Química da UFMG e *Varian AA240FS* da infra-estrutura do DQ/UFMG (Departamento de Química da UFMG). O alumínio foi analisado no comprimento de onda de $357,9\text{nm}$, empregando-se lâmpada com corrente de $6,0\text{mA}$. O cromo foi analisado no comprimento de onda de $309,3\text{nm}$, empregando-se lâmpada com corrente de $7,5\text{mA}$. Para análise de ambos os cátions, foi utilizada a chama de acetileno-óxido nitroso.

As análises simultâneas de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA) das amostras de alumina, caulinita, gibbsita e peneira molecular foram realizadas no DQ/UFMG em um equipamento *Shimadzu TGA-50H*, em atmosfera de ar e fluxo de $100,0\text{mL min}^{-1}$, utilizando-se cadinho de alumina. Amostras com massas inferiores a $6,000\text{mg}$ foram aquecidas em uma razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, na faixa da

temperatura ambiente até 750 °C. Os dados adquiridos foram manipulados no programa *ta60*, versão 2.01. Ao final da parte experimental, são apresentadas tabelas que resumem as condições experimentais dos testes (tabelas 4 e 5).

PARTE I: EXPERIMENTOS COM ALUMINA

Empregou-se, nestes experimentos, a alumina ácida para cromatografia em coluna, do fabricante MERCK, mais especificamente, *Aluminium oxid 90 aktiv sauer* (aktivitätsstufe I) 0,063-0,200mm, 70-230mesh ASTM.

3.1. TESTES DE RETENÇÃO (TR)

Os experimentos A são experimentos preliminares para avaliar-se o efeito do tamanho do grão da alumina sintética na retenção de cromo e, portanto, selecionar a faixa granulométrica mais adequada para os experimentos subseqüentes. Por isso, neste experimento, foram empregadas frações de alumina de diferentes faixas granulométricas. Nos experimentos B e C empregou-se somente a fração G3 (200-230mesh) devido ao resultado obtido nos experimentos A.

Todos os experimentos, com alumina, descritos a seguir foram realizados em triplicata, exceto os experimentos A.

Sabe-se que o pH de uma solução geralmente diminui quando cátions são adsorvidos nessas superfícies, por isso, em todos os experimentos de retenção, o pH da solução foi medido antes e depois do tratamento.

EXPERIMENTOS A

Experimentos de retenção realizados com todas as frações granulométricas da alumina nas temperaturas de 10 (Experimento A.1) e 15°C (Experimento A.2), com tempo de repouso de 24 horas

Uma porção de alumina (70-230mesh) foi peneirada empregando-se peneiras ABNT de 100mesh e 200mesh, obtendo-se três frações granulométricas: G1, G2 e G3 conforme especificado na tabela 1. Além dessas frações, empregou-se alumina sem peneirar como grupo de controle, G4.

Tabela 1: Faixa granulométrica correspondente a cada fração

Fração	Faixa granulométrica/mesh
G1	70-100
G2	100-200
G3	200-230
G4	70-230

Experimento A.1

Pesou-se exatamente cerca de 3,0000g da amostra de alumina e, em um erlenmeyer de poliestireno com capacidade de 150mL, adicionou-se 50,0mL de solução de cromo (soluções de concentrações de 2,0; 5,0; 10,0; 15,0 e 20,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$). O erlenmeyer foi tampado para evitar perda por evaporação e/ou contaminação da solução. Agitou-se a mistura e a mesma permaneceu em banho com circulação de água com temperatura controlada ($10,0 \pm 0,2$) $^{\circ}\text{C}$ durante 30 minutos. Então, o sistema foi mantido em repouso, em um ambiente fechado, em temperatura de cerca de ($10,0 \pm 0,5$) $^{\circ}\text{C}$ por 24 horas. Após esse período, o sobrenadante foi separado e analisado via espectrofotometria por absorção atômica.

Experimento A.2

Realizou-se o mesmo procedimento descrito em A.1, porém, em temperatura controlada de ($15,0 \pm 0,2$) $^{\circ}\text{C}$.

EXPERIMENTOS B

Experimentos de retenção realizados com a fração G3 (200-230mesh) da alumina nas temperaturas de 10 (Experimento B.1) e 25 $^{\circ}\text{C}$ (Experimento B.2), sem repouso de 24 horas

Experimento B.1

Pesou-se exatamente cerca de 1,0000g da amostra de alumina e, em um balão de fundo redondo de 250mL, adicionou-se 50,0mL de solução de cromo (soluções de concentrações de 2,0; 5,0; 10,0; 15,0 e 20,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$). O balão contendo a mistura foi submetido à agitação em temperatura de ($10,0 \pm 0,5$) $^{\circ}\text{C}$. Imediatamente depois, o sobrenadante foi separado e analisado via espectrofotometria por absorção atômica.

Experimento B.2

Realizou-se o mesmo procedimento descrito em B.1, porém, em temperatura de ($25,0 \pm 0,5$) $^{\circ}\text{C}$.

EXPERIMENTOS C

Experimentos de retenção realizados com a fração G3 (200-230mesh) da alumina nas temperaturas de 10 (Experimento C.1) e 25°C (Experimento C.2), com repouso de 24 horas

Experimento C.1

Pesou-se exatamente cerca de 1,0000g da amostra de alumina e, em um balão de fundo redondo de 250mL, adicionou-se 50,0mL de solução de cromo (soluções de concentrações de 2,0; 5,0; 10,0; 15,0 e 20,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$). O balão contendo a mistura foi submetido à agitação em temperatura de $(10,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$. O sistema foi transferido para um erlenmeyer de poliestireno e permaneceu em repouso durante 24 horas. Após esse período, o sobrenadante foi separado e analisado via espectrofotometria por absorção atômica.

Experimento C.2

Realizou-se o mesmo procedimento descrito em C.1, porém, em temperatura de $(25,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$.

3.2. TESTES DE LIXIVIAÇÃO (TL)

Os íons retidos por um determinado material podem ser lixiviados ou trocados por outros íons dependendo do tipo de processo envolvido na retenção (adsorção física ou química, troca iônica ou uma combinação desses processos) e das condições do meio (pH, temperatura, presença de outros íons). Por isso, após a separação do sobrenadante, algumas amostras de alumina provenientes dos testes de retenção foram submetidas a diferentes processos de lixiviação, com o objetivo de se verificar a mobilidade dos íons retidos pela alumina quando se variavam as condições externas.

EXPERIMENTOS D

Experimentos de lixiviação realizados com as amostras de alumina fração G3 resultantes do experimento A.2 empregando água destilada (experimento D.1) e solução de ácido clorídrico (experimento D.2)

Experimento D.1

Neste experimento empregaram-se as amostras G3Cr2Kn15 a G3Cr20Kn15, ou seja, a fração de menor tamanho de partícula (200-230mesh) obtida pelos testes de retenção (TR) a $(15,0 \pm 0,5)^{\circ}\text{C}$. Após a separação dos respectivos sobrenadantes, os sólidos permaneceram em repouso expostos ao ar em temperatura ambiente. Pesou-se, exatamente, cerca de 1,0000g do sólido seco ao ar e, em um erlenmeyer poliestireno de 250mL, adicionou-se 20mL de água destilada. O sistema foi agitado manualmente durante 1 minuto e deixado em repouso durante 24 horas em temperatura de cerca de $(15,0 \pm 0,5)^{\circ}\text{C}$. Após esse período, o sobrenadante foi separado e analisado via espectrofotometria por absorção atômica. Os sobrenadantes obtidos neste experimento foram chamados de *G3CrXTL15*, onde *X* representa o número correspondente à amostra inicial conforme especificado na tabela 2. O branco foi realizado empregando-se a alumina pura G3 (200-230mesh).

Experimento D.2

Realizou-se o mesmo procedimento descrito em D.1, porém, neste experimento empregou-se 20mL de solução aquosa de HCl (pH=1) ao invés de água destilada pura.

Tabela 2: Correspondência entre os códigos das amostras dos testes de retenção com alumina fração G3 em temperatura de 15°C e lixiviação com água destilada e solução de ácido clorídrico

Código da amostra do teste de retenção	Código correspondente da amostra após teste de lixiviação com água destilada	Código correspondente da amostra após teste de lixiviação com solução de ácido clorídrico
G3Cr2Kn15	G3Cr2TL15	G3Cr2TL15H
G3Cr5Kn15	G3Cr5TL15	G3Cr5TL15H
G3Cr10Kn15	G3Cr10TL15	G3Cr10TL15H
G3Cr15Kn15	G3Cr15TL15	G3Cr15TL15H
G3Cr20Kn15	G3Cr20TL15	G3Cr20TL15H

EXPERIMENTOS E

Experimentos de lixiviação realizados com as amostras de alumina resultantes do experimento A.2 empregando água destilada soluções ácidas e neutra e agitação com ultrassom

Neste experimento, os testes de lixiviação foram realizados com três soluções de ácido clorídrico em diferentes faixas de pH: solução P0 (pH 0-1), solução P4 (pH 4-5) e solução P7 (pH 7-8). As soluções foram preparadas empregando-se água destilada, solução de ácido clorídrico 1:1 e solução de hidróxido de sódio $1,0\text{ mol L}^{-1}$. Escolheu-se a faixa de 4-5 para a solução levemente ácida porque esta faixa abrange os valores de pH das soluções de cromo empregadas nos testes de retenção. Nos experimentos anteriores, os testes de lixiviação foram realizados com amostras da mesma faixa granulométrica (G3) e, no entanto, obtidas do contato da alumina pura com soluções de cromo com concentrações entre 2 e $20\mu\text{g mL}^{-1}$.

Neste experimento, foram empregadas as amostras G1Cr20Kn15, G2Cr20Kn15, G3Cr20Kn15 e G4Cr20Kn15. Ou seja, fixou-se a variável concentração (a concentração mais alta, $20,0\mu\text{g mL}^{-1}$) e variou-se a faixa granulométrica da amostra (G1, G2, G3 e G4).

Pesou-se exatamente cerca de 0,5000 g do sólido e, em um erlenmeyer de 250mL, adicionou-se 25,0mL da solução lixiviante (P0, P4 e P7). O sistema foi colocado em banho de ultrassom por 30 minutos sob temperatura ambiente. Após esse período, o sobrenadante foi separado e analisado via espectrofotometria por absorção atômica. As amostras obtidas são designadas como $D_n\text{Cr}20\text{P}_m$, onde n representa o número do grupo granulométrico (1 a 4) e m o número da solução (0, 4 ou 7) conforme explicado na tabela 3.

Tabela 3: Designação das amostras após o tratamento com cada uma das três soluções de lixiviação

Código da amostra antes da lixiviação	Código da amostra após a lixiviação		
	Solução pH 0-1	Solução pH 4-5	Solução pH 7-8
G1Cr20Kn15	D1Cr20P0	D1Cr20P4	D1Cr20P7
G2Cr20Kn15	D2Cr20P0	D2Cr20P4	D2Cr20P7
G3Cr20Kn15	D3Cr20P0	D3Cr20P4	D3Cr20P7
G4Cr20Kn15	D4Cr20P0	D4Cr20P4	D4Cr20P7

PARTE II: EXPERIMENTOS COM GIBBSITA E CAULINITA

Foram empregadas amostras de caulinita de depósito e gibbsita purificada da fração argila de uma amostra de bauxita, que recebeu um tratamento prévio para retirada de óxidos de ferro com a mistura citrato/ditionito (EGREJA FILHO, 2000) mas contém caulinita.

3.3. TESTES DE RETENÇÃO

EXPERIMENTOS F

Experimentos de retenção realizados com gibbsita nas temperaturas de 10 (Experimento F.1) e 25 °C (Experimento F.2), sem repouso de 24 horas

Experimento F.1

Pesou-se exatamente cerca de 1,0000g da amostra de gibbsita e, em um balão de fundo redondo de 250mL, adicionou-se 50,0mL de solução de cromo $10,0\mu\text{g mL}^{-1}$. O balão contendo a mistura foi submetido à agitação em temperatura de $(10,0 \pm 0,5)^{\circ}\text{C}$. Imediatamente depois, o sobrenadante foi separado e analisado via espectrofotometria por absorção atômica.

Experimento F.2

Realizou-se o mesmo procedimento descrito em F.1, porém, em $(25,0 \pm 0,5)^{\circ}\text{C}$.

EXPERIMENTOS G

Experimentos de retenção realizados com gibbsita nas temperaturas de 10 (Experimento G.1) e 25 °C (Experimento G.2), com repouso de 24 horas

Experimento G.1

Pesou-se exatamente cerca de 1,0000g da amostra de gibbsita e, em um balão de fundo redondo de 250mL, adicionou-se 50,0mL de solução de cromo $10,0\mu\text{g mL}^{-1}$. O balão contendo a mistura foi submetido à agitação em temperatura de $(10,0 \pm 0,5)^{\circ}\text{C}$. O sistema foi transferido para um erlenmeyer de poliestireno e permaneceu em repouso durante 24 horas. Após esse período, o sobrenadante foi separado e analisado via espectrofotometria por absorção atômica.

Experimento G.2

Realizou-se o mesmo procedimento descrito em G.1, porém, em $(25,0 \pm 0,5)^{\circ}\text{C}$.

EXPERIMENTOS H e I

Experimentos de retenção realizados com caulinita nas temperaturas de 10 e 25 °C, sem e com repouso de 24 horas (H.1, H.2, I.1 e I.2, respectivamente)

Os experimentos H e I correspondem, respectivamente, aos experimentos F e G exceto pelo uso de caulinita ao invés da gibbsita.

PARTE III: EXPERIMENTOS COM PENEIRA MOLECULAR

Empregou-se, nesses procedimentos, a *Molecular Sieves, 4A, 1,6 mm pellets*, um aluminossilicato de sódio do fabricante Sigma-Aldrich (ver especificações no ANEXO 4).

3.4. TESTES DE RETENÇÃO

EXPERIMENTOS J

Experimentos de retenção realizados com peneira molecular nas temperaturas de 10 (J.1) e 25 °C (J.2), sem repouso de 24 horas

Experimento J.1

Pesou-se exatamente cerca de 1,0000g da amostra de peneira molecular e, em um balão de fundo redondo de 250mL, adicionou-se 50,0mL de solução de cromo (soluções de concentrações de 2,0; 5,0; 10,0; 15,0 e 20,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$). O balão contendo a mistura foi submetido à agitação em temperatura de $(10,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$. Imediatamente depois, o sobrenadante foi separado e analisado via espectrofotometria por absorção atômica.

Experimento J.2

Realizou-se o mesmo procedimento descrito em F.1, porém, em temperatura de $(25,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$.

EXPERIMENTOS K

Experimentos de retenção realizados com peneira molecular nas temperaturas de 10 (K.1) e 25°C (K.2), com repouso de 24 horas

Experimento K.1

Pesou-se exatamente cerca de 1,0000g da amostra de peneira molecular e, em um balão de fundo redondo de 250mL, adicionou-se 50,0mL de solução de cromo (soluções de concentrações de 2,0; 5,0; 10,0; 15,0 e 20,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$). O balão contendo a mistura foi submetido à agitação em temperatura de $(10,0 \pm 0,5)^{\circ}\text{C}$. O sistema foi transferido para um erlenmeyer de poliestireno e permaneceu em repouso durante 24 horas. Após esse período, o sobrenadante foi separado e analisado via espectrofotometria por absorção atômica.

Experimento K.2

Realizou-se o mesmo procedimento descrito em K.1, porém, em temperatura de $(25,0 \pm 0,5)^{\circ}\text{C}$.

3.5. TESTES DE SOLUBILIZAÇÃO E LIXIVIAÇÃO

EXPERIMENTOS L

Experimentos de solubilização realizados com peneira molecular empregando-se soluções de ácido clorídrico em diferentes concentrações

Pesou-se, em triplicata, exatamente cerca de 1,0000g da amostra de peneira molecular e, em um balão de fundo redondo de 250mL, adicionou-se 50,0mL de solução de ácido clorídrico, em diferentes concentrações ($1,0, 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5}, 10^{-6} \text{mol L}^{-1}$). O balão contendo a mistura foi submetido à agitação em temperatura de $(25,0 \pm 0,5)^{\circ}\text{C}$. O sistema foi transferido para um erlenmeyer de poliestireno e permaneceu em repouso durante 24 horas. Após esse período, o sobrenadante foi separado e analisado via espectrofotometria por absorção atômica.

EXPERIMENTO M

Experimentos de lixiviação realizados com peneira molecular saturada com solução de cromo empregando-se água destilada (experimento M.1) e solução de cloreto de potássio (experimento M.2)

Experimento M.1

Pesou-se exatamente cerca de 1,0000g da amostra de peneira molecular e, em um balão de fundo redondo de 250mL, adicionou-se 50,0mL de solução de cromo $100\mu\text{g mL}^{-1}$. O balão contendo a mistura foi submetido à agitação em temperatura de $(25,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$. Posteriormente, o sistema foi filtrado. Adicionou-se a 50,0mL de água destilada ao sólido, em um balão de fundo redondo de 250mL, e o sistema foi novamente submetido à agitação em temperatura de $(25,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$. Após esse período, o sistema foi filtrado e o sólido foi submetido ao mesmo procedimento por mais duas vezes. Os três sobrenadantes foram separados e analisados via espectrofotometria por absorção atômica.

Experimento M.2

Realizou-se o mesmo procedimento descrito em M.1, porém, empregando-se solução de cloreto de potássio $1,0\text{mol L}^{-1}$ ao invés de água destilada na etapa de lixiviação.

Tabela 4: Resumo das condições experimentais dos testes de adsorção

Experimento	Amostra	Massa da fase sólida/g	Temperatura de agitação/ °C	Repouso de 24 horas
A.1	Alumina	3,0000	$10,0 \pm 0,2$	Sim
A.2			$15,0 \pm 0,2$	
B.1		1,0000	$10,0 \pm 0,5$	Não
B.2			$25,0 \pm 0,5$	
C.1	$10,0 \pm 0,5$		Sim	
C.2	$25,0 \pm 0,5$			
F.1	Gibbsita	1,0000	$10,0 \pm 0,5$	Não
F.2			$25,0 \pm 0,5$	
G.1	Caulinita		$10,0 \pm 0,5$	Sim
G.2			$25,0 \pm 0,5$	
H.1	Caulinita	1,0000	$10,0 \pm 0,5$	Não
H.2			$25,0 \pm 0,5$	
I.1	Caulinita		$10,0 \pm 0,5$	Sim
I.2			$25,0 \pm 0,5$	
J.1	Peneira Molecular	1,0000	$10,0 \pm 0,5$	Não
J.2			$25,0 \pm 0,5$	
K.1			$10,0 \pm 0,5$	Sim
K.2			$25,0 \pm 0,5$	

Tabela 5: Interpretação dos códigos das amostras obtidas em cada experimento

Experimento	Amostra	Código Genérico	Interpretação do código		
			X	Y	Z
A,B	Alumina	GXCrYKnZ	Grupo relacionado à faixa de granulometria (ver tabela 1)	Concentração inicial aproximada da solução de cromo (2, 5, 10, 15 ou 20 $\mu\text{g mL}^{-1}$)	Temperatura na qual o experimento foi realizado (10, 15 ou 25 °C)
C		GXCrYRTZ			
D		GXCrYTLZ (ver tabela 2)			pH da solução de lixiviação (0, 4 ou 7)
E		DXCrYPZ			
F	Caulinita	CALZ	-		Temperatura na qual o experimento foi realizado (10 ou 25 °C)
G		CALZ-R*			
H	Gibbsita	GIBZ			
I		GIBZ-R*			
J	Peneira Molecular	PMZCrY	-	-	-
K		RPMZCrY	-	-	-
L	Peneira Molecular	LY	-	Valor absoluto da potência concentração da solução de HCl	-
M		M.X.Y	Subdivisão do experimento (M.1 ou M.2)	Ordem da água de lixiviação (primeira, segunda ou terceira)	-

*Exceto para os experimentos com alumina, a letra R no código indica que o experimento foi realizado com repouso.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

EXPERIMENTOS COM SÍLICA

Os experimentos com a sílica tinham por objetivo comprovar a ocorrência do fenômeno de adsorção baseando-se no fato de que a adsorção é um fenômeno exotérmico. Os resultados estão explicitados no ESTUDO COMPLEMENTAR (página 56). Com estes experimentos, verificou-se que o calor de interação entre a sílica e as amostras é muito baixo e, em princípio, o método utilizado não foi suficientemente apurado para quantificar o calor liberado nos processos de interação entre a solução ácida e a sílica. Portanto, baseando-se nesses resultados, não foi possível chegar a uma conclusão inequívoca.

PARTE I: EXPERIMENTOS COM ALUMINA

4.1. TESTES DE RETENÇÃO (TR)

EXPERIMENTOS A

Experimentos de retenção realizados com todas as frações granulométricas da alumina nas temperaturas de 10 (Experimento A.1) e 15 °C (Experimento A.2), com tempo de repouso de 24 horas

Na tabela 6 são mostradas as percentagens de retenção de cromo por grama de alumina, para cada fração granulométrica e nas temperaturas de 10 °C e 15 °C. A incerteza dos resultados obtidos nos experimentos A, experimentos preliminares, foi calculada empregando-se o método da propagação da incerteza em medidas analíticas (HARRIS, 2005) porque estes experimentos não foram realizados em triplicata.

As figuras 8 e 9 mostram o comportamento das curvas de percentagem de retenção de cromo por grama de alumina em função da concentração inicial das amostras para cada fração granulométrica. Analisando-se os resultados da tabela 6 e as figuras 8 e 9, em todas as faixas granulométricas, observa-se que a retenção foi baixa, no máximo de cerca de 20%. De um modo geral, a retenção foi maior para concentrações mais altas (15 e 20 $\mu\text{g mL}^{-1}$) na temperatura mais baixa (10 °C), enquanto que à temperatura mais alta (15 °C), a retenção foi maior para as concentrações mais baixas, embora de forma pouco significativa, considerando-se os erros inerentes ao processo. Quando se observa a retenção do grupo de controle, verifica-se que ela é basicamente dada pela contribuição de cada grupo granulométrico, considerando-se o peso de cada grupo (G2 apresenta maior contribuição pois é a faixa mais abrangente). De um modo geral mas, também, de forma pouco

significativa, a fração de maior área superficial (G3) apresenta a melhor taxa de retenção, o que seria esperado visto que uma maior área superficial implica em uma maior probabilidade de retenção, independentemente da natureza intrínseca do processo.

Tabela 6: Resultados dos experimentos de retenção realizados com todas as frações granulométricas nas temperaturas de 10 e 15 °C, com tempo de repouso de 24 horas

Sistema	Experimento A.1 (10 °C)		Experimento A.2 (15 °C)	
	Amostra	% de cromo retida* por grama de alumina	Amostra	% de cromo retida* por grama de alumina
G1 (70-100 mesh)	G1Cr2Kn10	18,8(0,1)	G1Cr2Kn15	16,9(0,2)
	G1Cr5Kn10	18,47(0,06)	G1Cr5Kn15	17,50(0,07)
	G1Cr10Kn10	14,22(0,05)	G1Cr10Kn15	15,21(0,04)
	G1Cr15Kn10	17,13(0,02)	G1Cr15Kn15	20,10(0,02)
	G1Cr20Kn10	19,54(0,01)	G1Cr20Kn15	18,62(0,01)
G2 (100-200 mesh)	G2Cr2Kn10	20,7(0,1)	G2Cr2Kn15	20,7(0,1)
	G2Cr5Kn10	17,32(0,06)	G2Cr5Kn15	21,65(0,05)
	G2Cr10Kn10	14,66(0,05)	G2Cr10Kn15	15,06(0,03)
	G2Cr15Kn10	17,90(0,02)	G2Cr15Kn15	16,54(0,02)
	G2Cr20Kn10	18,36(0,01)	G2Cr20Kn15	17,65(0,01)
G3 (200-230 mesh)	G3Cr2Kn10	21,8(0,1)	G3Cr2Kn15	20,8(0,2)
	G3Cr5Kn10	16,85(0,07)	G3Cr5Kn15	19,43(0,06)
	G3Cr10Kn10	15,99(0,04)	G3Cr10Kn15	16,01(0,04)
	G3Cr15Kn10	22,15(0,02)	G3Cr15Kn15	20,70(0,02)
	G3Cr20Kn10	23,25(0,01)	G3Cr20Kn15	22,61(0,01)
G4 (70-230 mesh)	G4Cr2Kn10	18,6(0,1)	G4Cr2Kn15	21,8(0,1)
	G4Cr5Kn10	16,01(0,06)	G4Cr5Kn15	21,95(0,05)
	G4Cr10Kn10	13,44(0,05)	G4Cr10Kn15	17,20(0,04)
	G4Cr15Kn10	20,53(0,02)	G4Cr15Kn15	18,56(0,02)
	G4Cr20Kn10	20,48(0,01)	G4Cr20Kn15	17,55(0,02)

*Os valores entre parênteses representam a incerteza da medida calculada pelo método de propagação de incertezas em medidas analíticas.

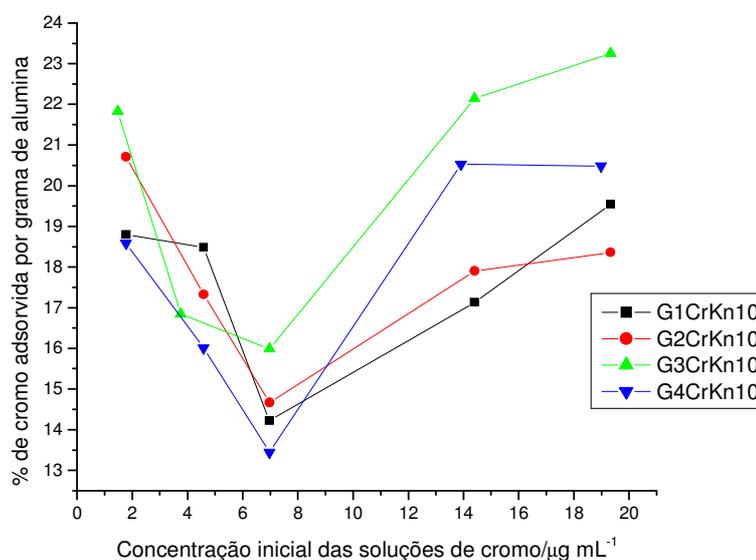


Figura 8: Variação da retenção de cromo por grama de alumina em função da concentração inicial de cromo em solução a 10 °C.

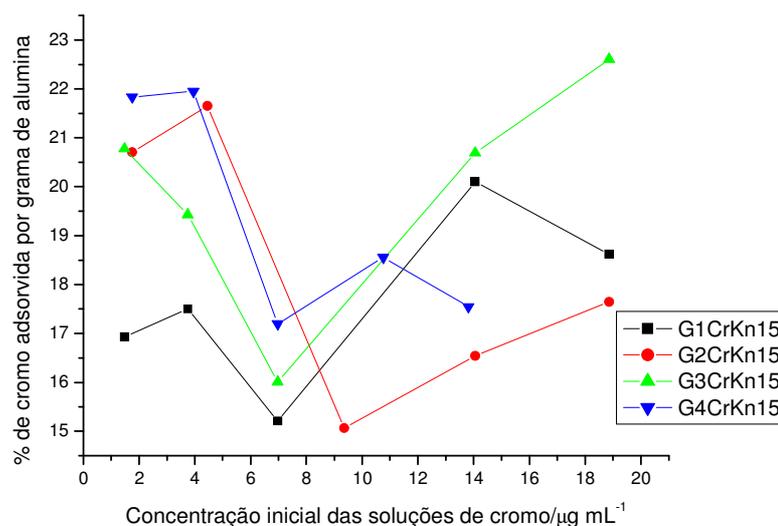


Figura 9: Variação da retenção de cromo por grama de alumina em função da concentração inicial de cromo em solução a 15 °C.

Sabendo-se que a adsorção é um fenômeno exotérmico, espera-se que o fenômeno seja mais expressivo em temperaturas mais baixas. Naturalmente, para qualquer fenômeno exotérmico, essa observação é válida. Isso realmente foi observado para as amostras mais concentradas. Poderíamos supor que, em temperaturas mais altas, a energia cinética dos íons é maior, aumentando o número de colisões entre eles e, portanto, dificultando a sua adsorção à superfície. No entanto, devemos considerar que a quantidade de água praticamente não varia, mesmo comparando-se a solução mais diluída com a mais concentrada. Portanto, o efeito da concentração deveria ser desprezível. Considerando-se os erros inerentes aos procedimentos e às determinações analíticas, em função dos valores de temperatura empregados, é mais prudente avaliar que não existe uma variação significativa da retenção dos íons. Na tabela 7 são mostrados os valores iniciais e finais de pH medidos, para cada amostra, em ambas as temperaturas.

Embora a alumina apresente a ligação Al-O em sua estrutura, sua superfície Al-O pode se converter em Al-OH quando imersa em água, a qual pode adsorver íons hidrônio ou hidroxila. Entretanto, a capacidade de adsorção está relacionada mais à superfície reativa do que a superfície total. Por exemplo, observou-se que a alumina não-cristalina é muito mais efetiva do que a gibbsita ou a pseudobohemita na adsorção de cobre (PA HO SHU in DIXON & WEED, 1989).

Tabela 7: Valores iniciais e finais de pH medidos durante os experimentos dos experimentos de retenção realizados com todas as frações granulométricas nas temperaturas de 10 e 15 °C, com tempo de repouso de 24 horas

Experimento A.1 (10 °C)			Experimento A.2 (15 °C)		
Amostra	pH _i	pH _f	Amostra	pH _i	pH _f
G1Cr2Kn10	4,6	4,6	G1Cr2Kn15	4,6	4,6
G1Cr5Kn10	4,6	4,6	G1Cr5Kn15	4,6	4,6
G1Cr10Kn10	4,6	4,6	G1Cr10Kn15	3,8	4,4
G1Cr15Kn10	4,6	4,6	G1Cr15Kn15	4,0	4,4
G1Cr20Kn10	4,6	4,6	G1Cr20Kn15	3,8	4,5
G2Cr2Kn10	4,6	4,6	G2Cr2Kn15	4,6	4,6
G2Cr5Kn10	4,6	4,4	G2Cr5Kn15	4,6	4,5
G2Cr10Kn10	4,3	4,3	G2Cr10Kn15	3,8	4,6
G2Cr15Kn10	4,3	4,2	G2Cr15Kn15	4,0	4,5
G2Cr20Kn10	3,8	4,5	G2Cr20Kn15	3,8	4,5
G3Cr2Kn10	4,6	4,6	G3Cr2Kn15	4,6	4,6
G3Cr5Kn10	4,6	4,6	G3Cr5Kn15	4,6	4,4
G3Cr10Kn10	4,3	4,6	G3Cr10Kn15	3,8	4,5
G3Cr15Kn10	4,3	4,6	G3Cr15Kn15	4,0	4,5
G3Cr20Kn10	3,8	4,3	G3Cr20Kn15	3,8	4,5
G4Cr2Kn10	4,6	4,6	G4Cr2Kn15	4,6	4,6
G4Cr5Kn10	4,6	4,4	G4Cr5Kn15	4,6	4,6
G4Cr10Kn10	4,3	4,5	G4Cr10Kn15	3,8	4,6
G4Cr15Kn10	4,3	4,5	G4Cr15Kn15	4,0	4,4
G4Cr20Kn10	3,8	4,4	G4Cr20Kn15	3,8	4,4

Diversos modelos têm sido propostos para a adsorção específica de cátions divalentes e, embora eles apresentem caminhos diferentes de reação, todos resultam na perda de prótons para a solução (PA HO SHU in DIXON & WEED, 1989). O pH de uma solução geralmente diminui quando cátions são adsorvidos nessas superfícies, sugerindo a troca dessas espécies por um cátion sítio ativo da superfície (VAUGHAN & PATTRICK, 1995).

Considerando-se os resultados da tabela 6, verifica-se que ocorre uma certa retenção, embora baixa, dos cátions metálicos, no entanto, não foi observada a diminuição do pH (tabela 7).

As amostras de alumina dos experimentos A foram submetidas à análise térmica. Nas figuras 10 e 11 são mostradas as curvas TG e DTA típicas das amostras.

Para todas as amostras verificou-se que o comportamento das curvas TG e DTA das amostras tratadas com solução de cromo é idêntico ao comportamento das curvas da alumina pura. A curva TG exibe apenas uma etapa de perda de massa, como esperado para alumina, relacionada à perda de água de umidade, da mesma forma, a curva DTA exibe um pico endotérmico relacionado a esse evento. Comparando-se a decomposição térmica da amostra tratada com a solução de cromo com a da alumina pura, verifica-se apenas uma diferença significativa de perda de massa na primeira etapa.

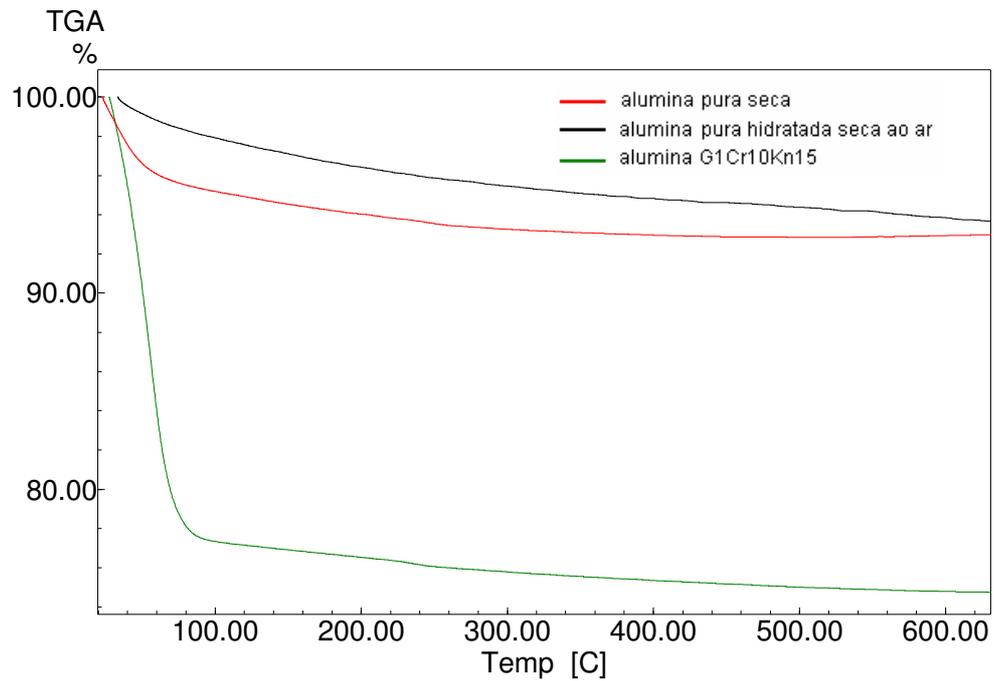


Figura 10: Curvas TG sobrepostas das amostras de alumina pura seca, pura hidratada seca ao ar e alumina fração G1 tratada com solução de cromo $10\mu\text{g mL}^{-1}$ segundo experimento A.2.

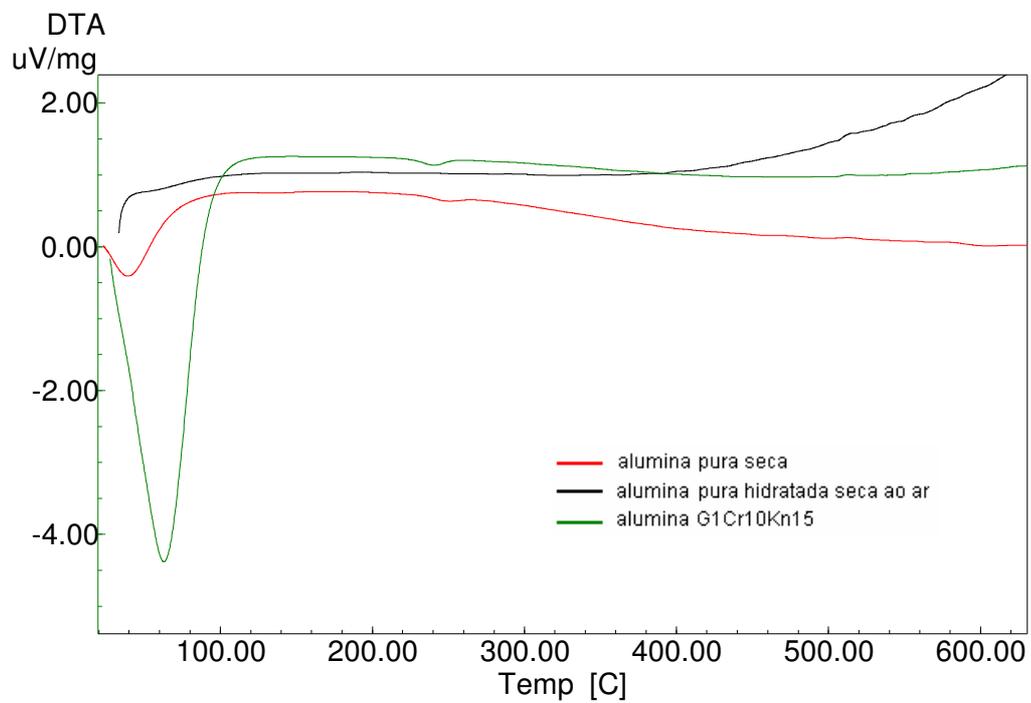


Figura 11: Curvas DTA sobrepostas das amostras de alumina pura seca, pura hidratada seca ao ar e alumina fração G1 tratada com solução de cromo $10\mu\text{g mL}^{-1}$ segundo experimento A.2.

EXPERIMENTOS B

Experimentos de retenção realizados com a fração G3 (200-230mesh) da alumina nas temperaturas de 10 °C (Experimento B.1) e 25 °C (Experimento B.2), sem repouso de 24 horas

Na tabela 8 são mostrados os resultados dos experimentos B.1 e B.2.

Tabela 8: Resultados dos experimentos de retenção realizados com a fração G3 (200-230mesh) da alumina nas temperaturas de 10 °C (Experimento B.1) e 25 °C (Experimento B.2), sem repouso de 24 horas

Experimento B.1 (10 °C)		Experimento B.2 (25 °C)	
Amostra	% média de cromo retida por grama de alumina	Amostra	% média de cromo retida por grama de alumina
G3Cr2Kn10	1,60(0,06)	G3Cr2Kn25	6,69(0,07)
G3Cr5Kn10	7,79(0,07)	G3Cr5Kn25	desprezível
G3Cr10Kn10	5,75(0,08)	G3Cr10Kn25	desprezível
G3Cr15Kn10	8,18(0,08)	G3Cr15Kn25	3,8(0,2)
G3Cr20Kn10	4,8(0,2)	G3Cr20Kn25	1,0(0,1)

*Os valores entre parênteses representam o desvio padrão da média da triplicata.

Analisando-se os resultados dos experimentos B1 e B2, verifica-se que a retenção, embora muito baixa, é maior em temperatura mais baixa, exceto para a solução menos concentrada de cromo. Como discutido anteriormente, por se tratar de um fenômeno exotérmico, já era esperado que a retenção fosse maior em temperatura mais baixa. Novamente, o resultado anômalo para a concentração mais baixa, pode estar relacionado à determinação analítica que se torna mais suscetível a erros para soluções muito diluídas.

Na tabela 9 são mostrados os valores iniciais e finais de pH medidos, para cada amostra, em ambas as temperaturas.

Novamente observa-se que não ocorre abaixamento do valor do pH do sistema após o tratamento com a alumina e, pelo contrário, ocorre a elevação do valor do mesmo. A elevação do pH do sistema pode estar associada à adsorção química de ânions na superfície. No entanto, como as variações nos valores de pH não são muito expressivas, tais resultados não são conclusivos.

Tabela 9: Valores iniciais e finais de pH medidos durante os experimentos de retenção realizados com a fração G3 (200-230mesh) da alumina nas temperaturas de 10 °C (Experimento B.1) e 25 °C (Experimento B.2), sem repouso de 24 horas

Experimento B.1 (10 °C)			Experimento B.2 (25 °C)		
Amostra	pHi	pHf	Amostra	pHi	pHf
G3Cr2Kn10	4,4	4,6	G3Cr2Kn25	4,4	4,4
G3Cr5Kn10	4,4	4,4	G3Cr5Kn25	4,4	4,2
G3Cr10Kn10	4,0	4,4	G3Cr10Kn25	4,0	4,2
G3Cr15Kn10	4,0	4,4	G3Cr15Kn25	4,0	4,2
G3Cr20Kn10	3,9	4,4	G3Cr20Kn25	3,9	4,2

EXPERIMENTOS C

Experimentos de retenção realizados com a fração G3 (200-230mesh) da alumina nas temperaturas de 10 °C (Experimento C.1) e 25 °C (Experimento C.2), com repouso de 24 horas

Na tabela 10 são mostrados os resultados dos experimentos C.1 e C.2.

Tabela 10: Resultados dos experimentos de retenção realizados com a fração G3 (200-230mesh) da alumina nas temperaturas de 10 °C (Experimento C.1) e 25 °C (Experimento C.2), com repouso de 24 horas

Experimento C.1 (10 °C)		Experimento C.2 (25 °C)	
Amostra	% média de cromo retida por grama de alumina	Amostra	% média de cromo retida por grama de alumina
G3Cr2RT10	59,64(0,02)	G3Cr2RT25	inconclusivo
G3Cr5RT10	59,04(0,09)	G3Cr5RT25	88,47(0,04)
G3Cr10RT10	52,42(0,09)	G3Cr10RT25	60,20(0,03)
G3Cr15RT10	41,9(0,9)	G3Cr15RT25	45,5(0,2)
G3Cr20RT10	18,2(0,1)	G3Cr20RT25	39,9(0,1)

*Os valores entre parênteses representam o desvio padrão da média.

Neste experimento é interessante notar que a retenção diminui à medida que aumenta a concentração inicial da solução empregada. Outro aspecto muito interessante é o fato da percentagem de retenção ser maior em temperatura mais alta em praticamente todas as amostras o que não seria esperado em um fenômeno exotérmico. Naturalmente, deve-se considerar o fato de que estão sendo comparados os valores de percentagem de retenção resultantes do cálculo entre a diferença da quantidade inicial e final de íons de solução. Quando são comparados os valores de concentração das amostras antes e depois do tratamento com o resíduo (ANEXO 5), verifica-se que a diferença entre os resultados dos experimentos C.1 e C.2 não são tão expressivos. Portanto, apenas esses resultados não podem ser utilizados com base para a conclusão de que o fenômeno não se trata de adsorção.

Na tabela 11 são mostradas as variações de pH para cada amostra em ambas as temperaturas.

Tabela 11: Variação do pH durante os experimentos de retenção realizados com a fração G3 (200-230mesh) da alumina nas temperaturas de 10 °C (Experimento C.1) e 25 °C (Experimento C.2), com repouso de 24 horas

Experimento C.1 (10 °C)			Experimento C.2 (25 °C)		
Amostra	pHi	pHf	Amostra	pHi	pHf
G3Cr2RT10	4,9	4,6	G3Cr2RT25	4,4	4,5
G3Cr5RT10	4,7	4,6	G3Cr5RT25	4,4	4,5
G3Cr10RT10	4,2	4,4	G3Cr10RT25	4,0	4,5
G3Cr15RT10	4,0	3,8	G3Cr15RT25	4,0	4,0

Comparando-se os resultados da tabela 11, é possível verificar-se que, em temperatura de 10 °C, o comportamento predominante é o abaixamento do pH enquanto que, a 25 °C, predomina a elevação do pH. Esse comportamento poderia sugerir a ocorrência de adsorção química na temperatura de 10 °C. Em temperatura de 25 °C, a adsorção de ânions poderia estar predominando e, por isso, ocorreu a elevação do pH. No entanto, devemos ressaltar que apesar da retenção ser alta em muitos casos, as variações dos valores de pH não são significativas para serem utilizadas como referência na interpretação do mecanismo de adsorção. Em muitos casos, a variação ocorre no algarismo duvidoso da medida. Por exemplo, para a amostra G3Cr5RT25, a retenção foi de quase 90% e, no entanto, não foi observada a diminuição do pH da solução durante o experimento. Em suma, a adsorção química poderia ocorrer sem observar-se o abaixamento do pH da solução dependendo do mecanismo pela qual ela ocorra na superfície do material estudado.

O experimento C se difere do B em relação ao tempo de contato entre a solução e a fase móvel. Nesse último, a filtração se dá após a agitação, enquanto que no primeiro a filtração é feita após 24 horas de contato após a agitação. Comparando-se os resultados de ambos experimentos, verifica-se que o tempo de repouso após a agitação é essencial para que haja retenção dos cátions metálicos.

Os experimentos A e C também são similares, no entanto, no experimento A as amostras não são submetidas à agitação como nos experimentos C. Comparando-se os resultados do experimento C com os resultados da fração G3 do experimento A (tabela 6), verifica-se que a percentagem de retenção é cerca do dobro nos experimentos C. Esse resultado provavelmente se deve ao fato de que a agitação da amostra com a alumina permite maior contato entre os íons e as partículas da fase estacionária.

Comparando-se os resultados dos experimentos A, B e C verifica-se que os fatores tempo de repouso e agitação são importantes para que haja maior retenção dos íons pela

fase estacionária. Pode se concluir, portanto, que o fenômeno de retenção segue uma cinética lenta e está, logicamente, associado à extensão da superfície de contato.

4.2. TESTES DE LIXIVIAÇÃO (TL)

EXPERIMENTOS D

Experimentos de lixiviação realizados com as amostras de alumina fração G3 resultantes do experimento A.2 empregando água destilada (experimento D.1) e solução de ácido clorídrico (experimento D.2)

Na tabela 12 são mostrados os valores de percentagem de massa de cromo lixiviada após tratamento com água destilada e solução de ácido (experimentos D.1 e D.2).

Tabela 12: Percentagem de massa de cromo lixiviada no experimento de lixiviação realizados com as amostras de alumina fração G3 resultantes do experimento A.2 empregando água destilada (experimento D.1) e solução de ácido clorídrico (experimento D.2)

Amostra	Experimento D.1	Experimento D.2*
G3Cr2TL	desprezível	62,42(0,07)
G3Cr5TL	desprezível	71,78(0,03)
G3Cr10TL	desprezível	60,39(0,02)
G3Cr15TL	desprezível	32,18(0,02)
G3Cr20TL	desprezível	19,59(0,02)

*Os valores entre parênteses representam a incerteza da medida calculada pelo método de propagação de incertezas em medidas analíticas.

Comparando-se os resultados dos experimentos D.1 e D.2 verifica-se que a lixiviação do cromo é desprezível com água destilada e, no entanto, em meio ácido, a lixiviação pode chegar até a cerca de 60% da massa inicialmente retida.

Lembrando-se de que as amostras obtidas nesse experimento são as amostras de alumina da fração granulométrica G3 resultantes do experimento A, calculou-se a percentagem de cromo lixiviada em ambos casos (ANEXO 6). Como esperado, os cálculos mostram que a quantidade de cromo retida foi maior pelas massas de alumina submetidas ao tratamento com as soluções mais concentradas de cromo.

EXPERIMENTOS E

Experimentos de lixiviação realizados com as amostras de alumina resultantes do experimento A.2 empregando água destilada soluções ácidas e neutra e agitação com ultrassom

Na tabela 13 são mostrados os valores de percentagem de massa de cromo lixiviada após tratamento com soluções ácida (pH 0-1), levemente ácida (pH 4-5) e neutra (pH 7-8).

Tabela 13: Percentagem de massa de cromo lixiviada no experimento de lixiviação realizados com as amostras de alumina resultantes do experimento A.2 empregando água destilada soluções ácidas e neutra e agitação com ultrassom

Amostra	pH 0-1*	pH 4-5*	pH 7-8
D1Cr20	36,29(0,08)	2(2)	desprezível
D2Cr20	33,12(0,08)	8,3(0,3)	desprezível
D3Cr20	25,8(0,1)	2,7(0,9)	desprezível
D4Cr20	37,85(0,08)	3,5(0,8)	desprezível

*Os valores entre parênteses representam a incerteza da medida calculada pelo método de propagação de incertezas.

Verifica-se que a lixiviação é significativa apenas em valores muito baixos de pH e, em soluções neutras, a percentagem de lixiviação é desprezível.

PARTE II: EXPERIMENTOS COM GIBBSITA E CAULINITA

4.3. TESTES DE RETENÇÃO

Experimentos de retenção realizados com gibbsita e caulinita nas temperaturas de 10 e 25 °C, sem e com repouso de 24 horas

Na tabela 14, são mostrados os resultados de todos os experimentos realizados com as amostras de caulinita e gibbsita (experimentos F, G, H e I). Na tabela, o nome da amostra é identificado pelo tipo de fase (CAL para caulinita e GIB para gibbsita), temperatura (10 ou 25 °C) e se a amostra permaneceu em contato durante 24 horas com a fase (sufixo R após o número 10 ou 25 que indica a temperatura).

Tabela 14: Resultados dos experimentos realizados com caulinita e gibbsita nas temperaturas de 10 e 25 °C sem e com repouso de 24 horas

Amostra	Percentagem de cromo retida por grama de caulinita*	Amostra	Percentagem de cromo retida por grama de gibbsita*
CAL-10	49,07(0,02)	GIB-10	93,7(0,2)
CAL-10R	47,65(0,02)	GIB-10R	95,5(0,2)
CAL-25	54,74(0,03)	GIB-25	99(3)
CAL-25R	46,53(0,02)	GIB-25R	99(3)

*Os valores entre parênteses representam a incerteza da medida calculada pelo método de propagação de incertezas em medidas analíticas visto que este experimento não foi realizado em replicata.

Analisando-se os resultados mostrados na tabela 14, verifica-se que a caulinita retém cerca de 50% da quantidade de cromo presente em solução enquanto que para a gibbsita, a retenção chega a praticamente 100%.

Sabe-se que os hidróxidos de alumínio podem adsorver muitos cátions polivalentes sendo que cada cátion é adsorvido preferencialmente em uma faixa de pH. A maioria dos cátions divalentes possui afinidade pelo oxigênio e, portanto, pode competir com o próton pela superfície Al-OH ou Al-H₂O. Se a afinidade é suficientemente forte para liberar o próton da hidroxila ou da água do sítio reativo, ocorre a adsorção específica.

Quanto à caulinita, a retenção pode ser atribuída à presença dessas superfícies Al-OH ou Al-H₂O em sua estrutura. A taxa de retenção de cerca de 50% pode ser explicada pelo fato da caulinita ser um aluminossilicato do tipo 1:1 formado pela deposição de 2 mols de gibbsita sobre 2 mols de sílica (figura 5). Ou seja, sabendo-se que a sílica não retém significativamente cátions metálicos (ESTUDO COMPLEMENTAR), apenas cerca da metade da estrutura da caulinita seria capaz de adsorver o cromo. A adsorção de íons cromo deve ocorrer apenas nas bordas da estrutura da caulinita.

As figuras 12 e 13 mostram as curvas TG e DTA sobrepostas de todas as amostras de caulinita para efeito comparativo. As curvas TG/DTA de cada amostra de caulinita antes e depois do tratamento com a solução de cromo $10\mu\text{g mL}^{-1}$ são apresentadas no ANEXO 7.

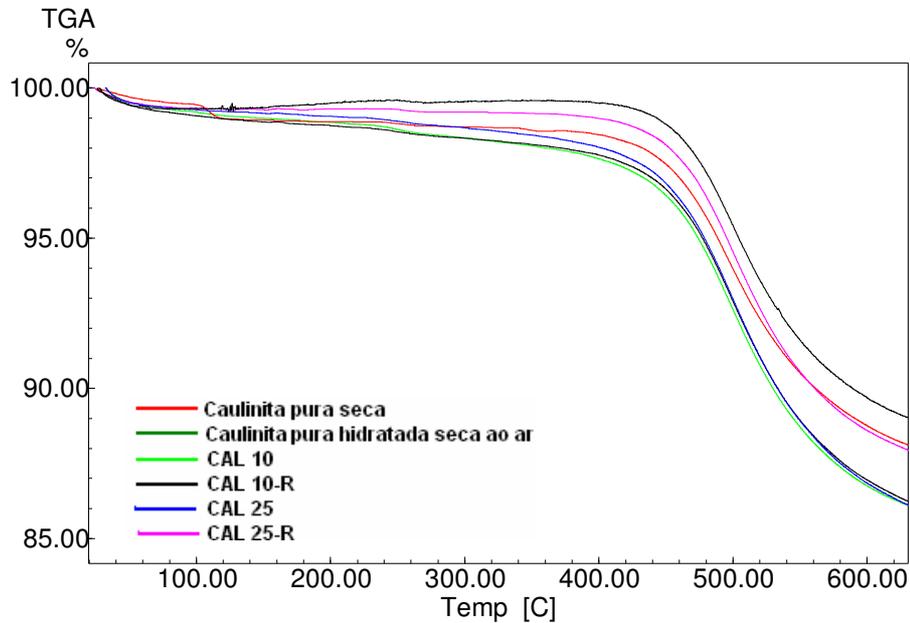


Figura 12: Curvas TG sobrepostas da caulinita pura, caulinita pura hidratada seca ao ar, caulinita após o tratamento com solução de cromo $10\mu\text{g mL}^{-1}$, em 10 e 25°C, com e sem repouso (CAL-10R, CAL-25R, CAL-10 e CAL-25, respectivamente).

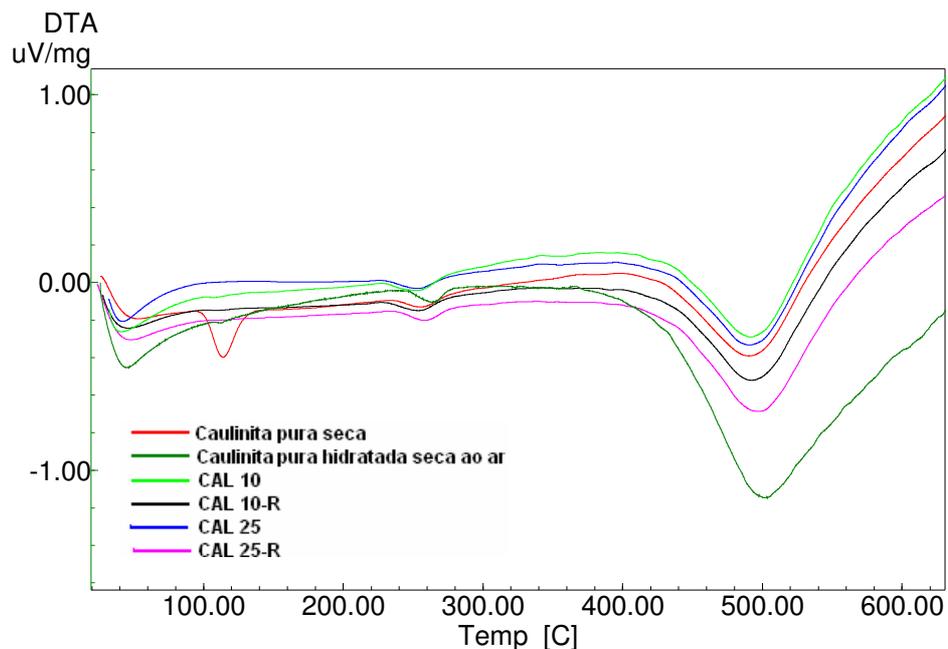
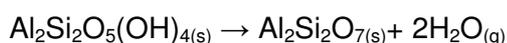


Figura 13: Curvas DTA sobrepostas da caulinita pura, caulinita pura hidratada seca ao ar, caulinita após o tratamento com solução de cromo $10\mu\text{g mL}^{-1}$, em 10 e 25°C, com e sem repouso (CAL-10R, CAL-25R, CAL-10 e CAL-25, respectivamente).

Comparando-se as figuras 12 e 13, verifica-se que todas as curvas TG e DTA das amostras de caulinita tratadas com a solução de cromo exibem exatamente o mesmo padrão das curvas TG e DTA da caulinita pura. Observa-se que a primeira etapa de perda de massa, pouco significativa na curva TG da caulinita pura, desaparece nas curvas das amostras tratadas com solução de cromo. Da mesma forma, o primeiro pico endotérmico que aparece na curva DTA da caulinita pura, desaparece nas curvas das amostras tratadas com solução de cromo. No entanto, aparece um pico bem discreto acima de 250 °C que pode ser devido ao deslocamento do pico em 114 °C da amostra pura. Na caulinita pura, este pico está associado à perda de água adsorvida na amostra. Quanto às curvas TG, é interessante notar que a amostra de caulinita pura gera uma percentagem de resíduo, em relação à massa inicial de amostra, levemente maior do que das amostras tratadas com solução de cromo.

A curva TG da caulinita pura exibe duas etapas de perda de massa. A primeira etapa exibe uma pequena perda de massa relacionada a dessorção de água da amostra. A segunda etapa apresenta uma perda mais significativa e está relacionada a desidroxilação da caulinita, segundo a reação:



Segundo a literatura, essa perda é de quase 14%, considerando-se o resíduo de alumina e sílica. O valor obtido no experimento foi de quase 11%, provavelmente, devido à presença de impurezas na amostra.

A curva DTA exibe dois picos endotérmicos. O primeiro, em cerca de 114 °C está relacionado a dessorção da água da amostra e, o segundo, está relacionado ao processo de desidroxilação da caulinita que a converte em metacaulinita.

As figuras 14 e 15 mostram as curvas TG e DTA sobrepostas de todas as amostras de gibbsita para efeito comparativo. As curvas TG/DTA de cada amostra de gibbsita antes e depois do tratamento com a solução de cromo $10\mu\text{g mL}^{-1}$ são apresentadas no ANEXO 7.

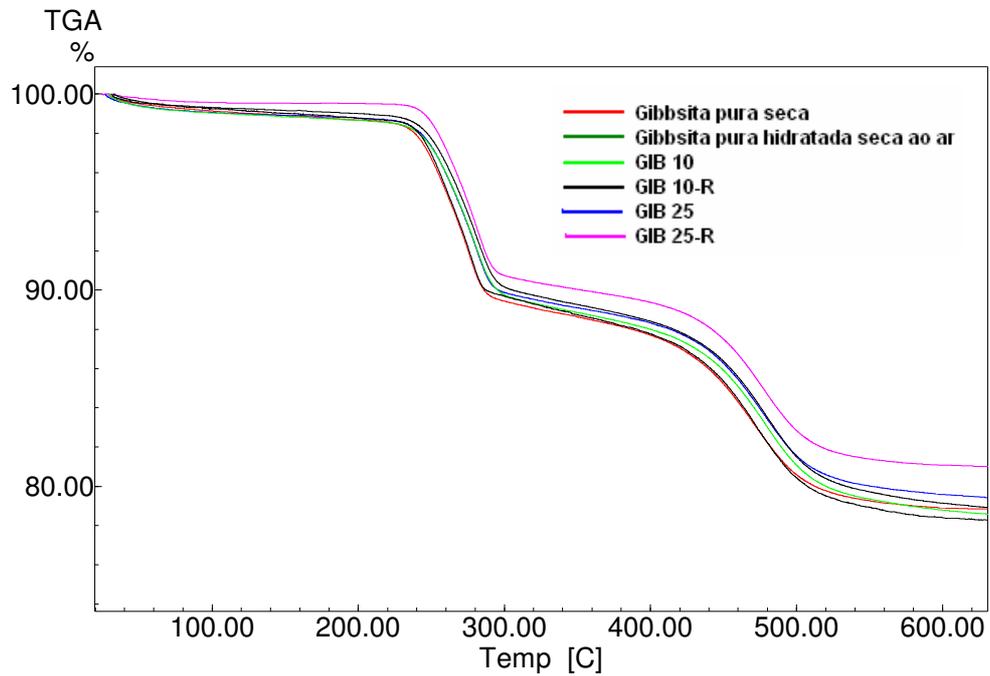


Figura 14: Curvas TG sobrepostas da gibbsita pura, gibbsita pura hidratada seca ao ar, gibbsita após o tratamento com solução de cromo $10\mu\text{g mL}^{-1}$, em 10 e 25°C, com e sem repouso (GIB-10R, GIB -25R, GIB -10 e GIB -25, respectivamente).

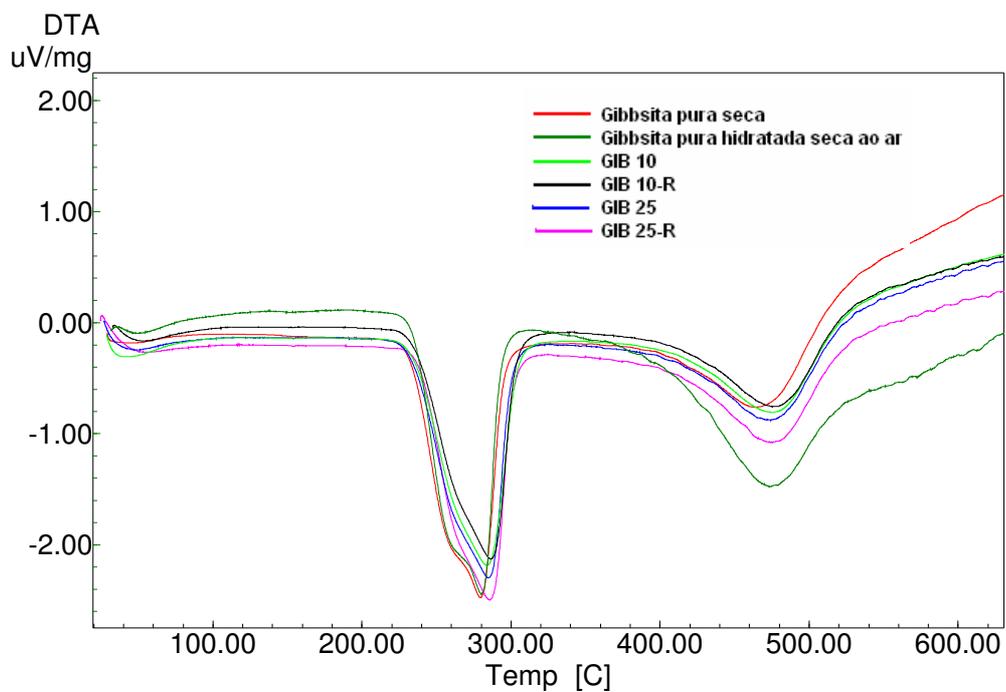


Figura 15: Curvas DTA sobrepostas da gibbsita pura, gibbsita pura hidratada seca ao ar, gibbsita após o tratamento com solução de cromo $10\mu\text{g mL}^{-1}$, em 10 e 25°C, com e sem repouso (GIB-10R, GIB -25R, GIB -10 e GIB -25, respectivamente).

Comparando-se as figuras 14 e 15, verifica-se que todas as curvas TG e DTA das amostras de gibbsita tratadas com a solução de cromo exibem exatamente o mesmo padrão das curvas TG e DTA da gibbsita pura.

A curva DTA exibe um largo pico endotérmico, em quase 280 °C, relacionado à transformação da gibbsita em boehmita, segundo a reação:



O segundo pico endotérmico em cerca de 460 °C está relacionado à presença de caulinita na amostra. Como observado na curva DTA da caulinita pura (figura 13 ou figura I do anexo 7), em 490 °C a caulinita sofre desidroxilação.

A gibbsita é o hidróxido de alumínio de ocorrência natural mais comum. As curvas de análise térmica diferencial mostram um forte pico endotérmico entre 320 °C e 330 °C correspondente à conversão para $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ e o pico varia muito pouco com o tamanho da partícula. Quase sem exceção, entretanto, aparece um pico secundário endotérmico em cerca de 250-300 °C e em 525 °C os quais são claramente relacionados ao tamanho da partícula. Para amostras sintéticas, o primeiro pico aparece usualmente em cerca de 250 °C e 275-300 °C (MACKENZIE, 1957).

Entretanto, amostras de gibbsita decompõem originando uma mistura de $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ com quantidades variáveis de boehmita. Então, a principal característica da gibbsita é um forte pico endotérmico em cerca de 320 °C o qual é usualmente acompanhado por pequenos picos endotérmicos em cerca de 250-300 °C e em 525 °C e um pequeno pico exotérmico aparece em cerca de 950 °C relacionado à conversão de $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ para $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$. O tamanho da partícula não afeta o pico principal (MACKENZIE, 1957).

PARTE III: EXPERIMENTOS COM PENEIRA MOLECULAR

Foram determinadas as concentrações de cromo nas replicatas, antes e depois de submetidas ao tratamento com a peneira molecular, a 10 e a 25 °C, com e sem repouso, a fim de se calcular a variação da concentração de cromo após o tratamento. Posteriormente, calculou-se a percentagem média de cromo retida por grama de peneira molecular. Os resultados são mostrados nas tabelas 15 e 16.

Foi determinada, também, a concentração de alumínio no sobrenadante para avaliar-se a solubilização da peneira, a qual consiste num aluminossilicato (tabela 17). O branco foi realizado com água destilada coletada no dia do experimento.

O pH do sobrenadante foi medido e comparado com o pH da solução de cromo inicial para avaliar-se a variação do pH da solução com experimento (tabela 18).

4.4. TESTES DE RETENÇÃO

EXPERIMENTOS J e K

Experimentos de retenção realizados com peneira molecular nas temperaturas de 10 e 25 °C, sem e com repouso de 24 horas (J.1, J.2, K.1 e K.2, respectivamente)

Nas tabelas 15 e 16 são mostrados os resultados de percentagem de retenção de cromo pela peneira molecular nos experimentos J e K, respectivamente.

Tabela 15: Resultados dos experimentos de retenção realizados com peneira molecular nas temperaturas de 10 e 25 °C, sem repouso de 24 horas

Experimento J.1 (10 °C)		Experimento J.2 (25 °C)	
Amostra	% média de cromo retida por grama de peneira*	Amostra	% média de cromo retida por grama de peneira*
PM10Cr2	45(1)	PM25Cr2	76(?)
PM10Cr5	91(4)	PM25Cr5	97(3)
PM10Cr10	98,4(0,4)	PM25Cr10	93(7)
PM10Cr15	97,8(0,5)	PM25Cr15	95(1)
PM10Cr20	98(1)	PM25Cr20	98(2)

Tabela 16: Resultados dos experimentos de retenção realizados com peneira molecular nas temperaturas de 10 e 25 °C, com repouso de 24 horas

Experimento K.1 (10 °C)		Experimento K.2 (25 °C)	
Amostra	% média de cromo retida por grama de peneira*	Amostra	% média de cromo retida por grama de peneira*
RPM10Cr2	62(5)	RPM25Cr2	40(8)
RPM10Cr5	73(2)	RPM25Cr5	84(5)
RPM10Cr10	94(1)	RPM25Cr10	89,3(0,1)
RPM10Cr15	94(6)	RPM25Cr15	92(4)
RPM10Cr20	92(4)	RPM25Cr20	92(3)

*Os valores entre parênteses representam o desvio padrão da média da triplicata. A interrogação significa que o desvio padrão é indeterminado porque foi necessário desprezar algumas replicatas.

Comparando-se os resultados das tabelas 15 e 16, verifica-se que a percentagem de retenção é quase de 100% para todas as amostras, exceto para as soluções de cromo mais diluídas, independente da temperatura na qual foi realizado o experimento ou se houve ou não o tempo de contato de 24 horas da solução de cromo com a peneira molecular.

Na tabela 17 são mostradas as concentrações iniciais e finais de alumínio na solução nos experimentos J e K.

Tabela 17: Resultados da análise da concentração de íons alumínio para os experimentos de retenção realizados com peneira molecular nas temperaturas de 10 e 25 °C, sem e com repouso de 24 horas

Experimento	Amostra	$C_i/\mu\text{g mL}^{-1}$	$C_f/\mu\text{g mL}^{-1}$
J e K	Branco		<0,40(?)
J.1	PM10Cr2		0,6(0,1)
	PM10Cr5		0,40(?)
	PM10Cr10		1,00(?)
	PM10Cr15		<0,40(?)
	PM10Cr20		
J.2	PM25Cr2		1,1(0,3)
	PM25Cr5		0,51(?)
	PM25Cr10	<0,40(?)	<0,40(?)
	PM25Cr15		
	PM25Cr20		0,19(?)
K.1	RPM10Cr2		0,6(0,2)
	RPM10Cr5		0,46(?)
	RPM10Cr10		0,86(?)
	RPM10Cr15		<0,40(?)
	RPM10Cr20		
K.2	RPM25Cr2		0,48(0,08)
	RPM25Cr5		
	RPM25Cr10		<0,40(?)
	RPM25Cr15		
	RPM25Cr20		

*Os valores entre parênteses representam o desvio padrão da média da triplicata. A interrogação significa que o desvio padrão é indeterminado porque foi necessário desprezar algumas replicatas ou porque o resultado está abaixo do limite de detecção do aparelho.

Os resultados da tabela 17 indicam que a solubilização da peneira molecular é muito pouco significativa durante os experimentos de retenção, independentemente se a peneira molecular permanece ou não em contato com a solução de cromo durante 24 horas.

Segundo AGUIAR *et al* (2002) citando FIGUEIREDO (1987), algumas das principais propriedades decorrentes das estruturas das zeólitas são suas propriedades de troca catiônica e adsorção seletiva de gases e vapores. No entanto, alguns autores também se referem à adsorção de metais quando se referem às zeólitas (PERGHER, 2005). Segundo JENNE (1998), os metais pesados podem ser imobilizados pelas zeólitas por dois mecanismos: adsorção química e, principalmente, troca iônica.

A adsorção ocorre pelo fato dos grupos funcionais (especialmente hidroxila) formarem fortes ligações químicas com o adsorvato, fora da esfera de hidratação (JENNE, 1998). No processo de troca iônica, a troca catiônica ocorre em função das cargas negativas originadas da substituição de Si^{4+} por Al^{3+} nos tetraedros estruturais, compensados pelos cátions situados em cavidades (geralmente cátions de metais alcalinos e alcalinos terrosos) que podem ser trocados por outros do meio aquoso.

Na tabela 18 são mostrados os valores iniciais e finais do pH durante os experimentos J e K e na figura 16 é mostrada a variação média do pH das soluções de cromo após o tratamento com a peneira molecular.

Tabela 18: Valores iniciais e finais do pH durante os experimentos de retenção realizados com peneira molecular nas temperaturas de 10 e 25 °C, sem e com repouso de 24 horas

Amostra	pH_i	pH_{f(médio)}	Amostra	pH_i	pH_{f(médio)}
PM10Cr2	5,6	6,0	PM25Cr2	5,5	6,0
PM10Cr5	5,5	5,9	PM25Cr5	5,5	6,0
PM10Cr10	5,5	5,9	PM25Cr10	5,5	6,0
PM10Cr15	5,5	5,9	PM25Cr15	5,0	6,0
PM10Cr20	5,0	5,6	PM25Cr20	5,5	6,0
RPM10Cr2	5,6	9,0	RPM25Cr2	5,6	9,0
RPM10Cr5	5,5	9,0	RPM25Cr5	5,5	9,0
RPM10Cr10	5,5	9,0	RPM25Cr10	5,5	9,0
RPM10Cr15	5,5	9,0	RPM25Cr15	5,5	9,0
RPM10Cr20	5,0	9,0	RPM25Cr20	5,0	9,0

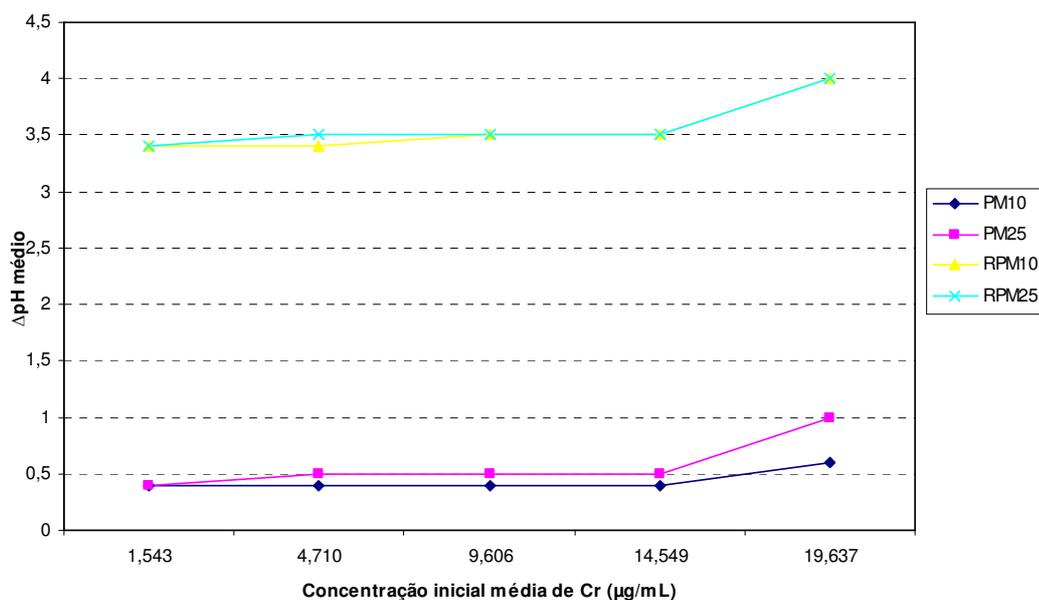


Figura 16: Variação média do pH das soluções de cromo após tratamento com a peneira molecular.

Observa-se que o comportamento das quatro curvas é idêntico. Independentemente da temperatura ou do tempo de repouso, observa-se que a variação de pH é mais significativa para as amostras com concentrações iniciais de cromo mais altas já que o pH inicial dessas amostras é mais baixo.

A elevação do pH das soluções de cromo tratadas com a peneira molecular (tabela 18) não exclui a possibilidade da retenção de cátions metálicos pela peneira molecular ocorrer (predominantemente) por adsorção química. O abaixamento ou não do pH depende do mecanismo de sorção. A diminuição do pH é observada quando ocorre a troca de um próton da superfície do aluminossilicato pelo íon metálico em solução. No entanto, se a superfície não estiver protonada ou se a mesma não apresentar grupos hidroxila suficientemente ácidos, a liberação do próton pode não ocorrer e, portanto, não ser observado o abaixamento do pH.

Quando se comparam amostras que foram submetidas à agitação sob a mesma temperatura, aquelas que permaneceram em repouso durante 24 horas apresentaram maior variação de pH, embora, em ambos os casos, a percentagem retenção seja muito elevada. O aumento do pH pode ser explicado pelo consumo de próton da solução, que seria um fenômeno de cinética mais lenta.

MOZGAWA & BAJDA (2005), estudando a sorção de metais pesados pela clinoptilolita por meio de espectroscopia de infravermelho afirmam que, no processo de retenção do cromo (III), a quimiossorção supera a de troca iônica. Naturalmente, não é prudente afirmar que o mesmo comportamento ocorra para a zeólita sintética estudada. Para se verificar se o fenômeno predominante trata-se de troca iônica ou adsorção química

pode-se estudar a lixiviação ou dessorção do íon cromo por uma solução de um eletrólito. Esta teoria será testada no experimento do item 4.5.

As figuras 17 e 18 mostram as curvas TG e DTA sobrepostas das amostras de peneira molecular pura, da peneira tratada com solução de cromo $20\mu\text{g mL}^{-1}$ e da peneira tratada com solução de cromo $100\mu\text{g mL}^{-1}$. As curvas de cada amostra encontram-se no ANEXO 8.

Comparando-se as curvas TG da figura 17, verifica-se que as três curvas apresentam o mesmo comportamento, no entanto, as curvas das amostras de peneira submetidas aos tratamentos com soluções de cromo $20\mu\text{g mL}^{-1}$ e $100\mu\text{g mL}^{-1}$ são praticamente idênticas entre si e ambas apresentam uma perda de massa muito mais expressiva do que a peneira molecular pura, resultando, também, em uma percentagem de massa de resíduo inferior à do branco.

As curvas TG exibem um contínuo evento de perda de água com o aumento da temperatura, sendo que a maior taxa de perda de massa ocorre abaixo de 350°C . Essa perda de água em temperatura relativamente baixa ocorre através dos canais estruturais sem o colapso da estrutura. O colapso de toda a estrutura ocorre em temperaturas acima de 600°C (DANA, 1981). Quanto às curvas DTA (figura 18), verifica-se também que as três curvas apresentam o mesmo comportamento, com um evento endotérmico intenso relacionado à primeira etapa de perda de água e outros eventos endotérmicos poucos expressivos relacionados à contínua perda de água da estrutura.

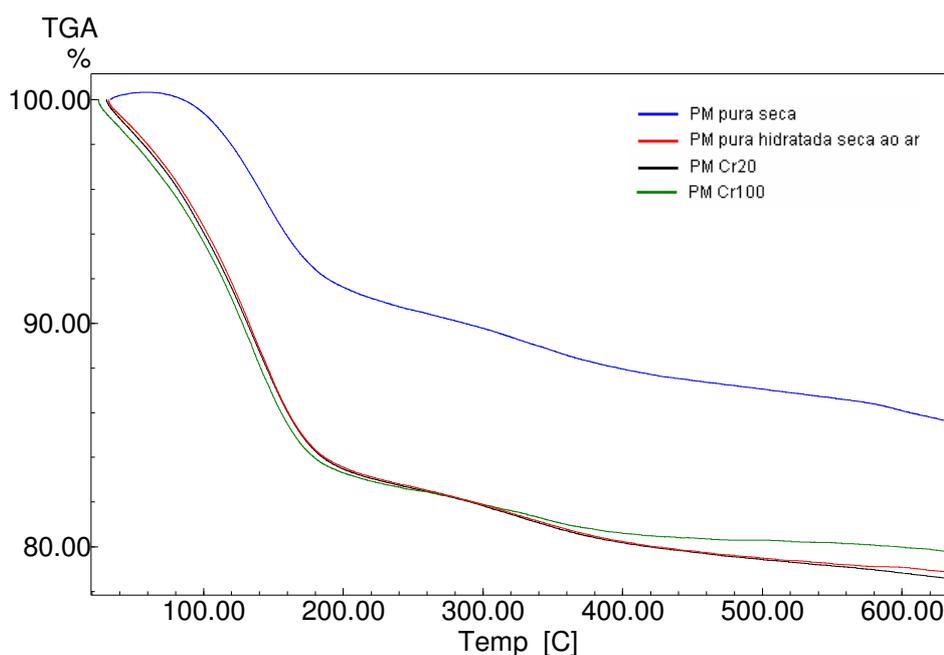


Figura 17: Curvas TG sobrepostas da peneira molecular pura seca, hidratada seca ao ar, após o tratamento com solução de cromo $20\mu\text{g mL}^{-1}$ e após o tratamento com solução de cromo $100\mu\text{g mL}^{-1}$.

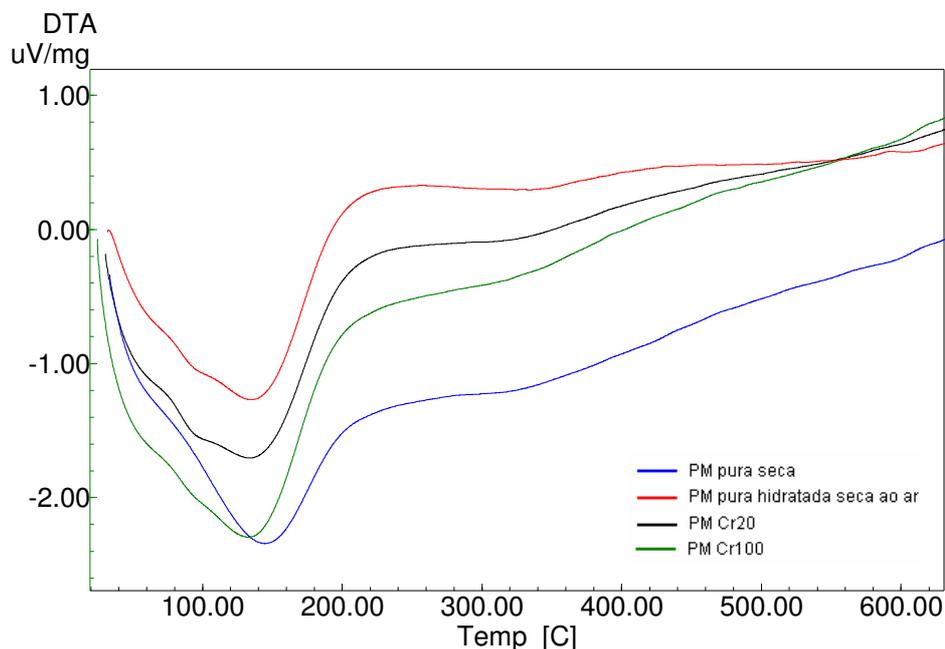


Figura 18: Curvas DTA sobrepostas da peneira molecular pura seca, hidratada seca ao ar, após o tratamento com solução de cromo $20\mu\text{g mL}^{-1}$ e após o tratamento com solução de cromo $100\mu\text{g mL}^{-1}$.

4.5. TESTES DE SOLUBILIZAÇÃO E LIXIVIAÇÃO

EXPERIMENTOS L

Experimentos de solubilização realizados com peneira molecular empregando-se soluções de ácido clorídrico em diferentes concentrações

Na tabela 19 são mostrados os resultados dos experimentos L. O número após a letra “L” representa o valor absoluto da potência do valor da concentração da solução de ácido clorídrico, por exemplo, a amostra L4 representa a solução obtida pela lixiviação com solução de ácido clorídrico 10^{-4}mol L^{-1} .

Observou-se que as soluções de ácido clorídrico $1,0$ e 10^{-1}mol L^{-1} , anteriormente límpidas, adquiriram colorações escuras, provocadas pela solubilização da peneira. Em meio fortemente ácido, ocorre o colapso da estrutura do aluminossilicato (AGUIAR *et al*, 2002). Ainda em meio ácido, porém na faixa de pH acima de dois, a solubilização não é significativa. Observa-se que, exceto para a solução mais ácida, ocorre a elevação do pH após o período de contato de 24 horas com a peneira. Esse resultado comprova que a elevação do pH não é ocasionada pela retenção do cromo, como questionado no experimento anterior.

Tabela 19: Resultados da análise da concentração de íons alumínio para os experimentos de solubilização realizados com peneira molecular empregando-se soluções de ácido clorídrico em diferentes concentrações

Amostra	Concentração média de alumínio/$\mu\text{g mL}^{-1}$	pH após 24 horas
L0	2351(53)	0,5
L1	376(7)	3,5
L2	1,5(0,6)	6,5
L3	1,2(0,5)	9,5
L4	1,0(0,1)	9,5
L5	0,9(0,1)	9,5
L6	0,8(0,1)	9,5

*Os valores entre parênteses representam o desvio padrão da média da triplicata.

Após 24 horas, observa-se a tamponação do meio em pH 9,5, o que indica que a zeólita comporta-se como uma base.

EXPERIMENTOS M

Experimentos de lixiviação realizados com peneira molecular saturada com solução de cromo empregando-se água destilada (experimento M.1) e solução de cloreto de potássio (experimento M.2)

Na tabela 20 são mostradas as concentrações de cromo das águas de lixiviação da amostra de peneira molecular saturada com solução de cromo $100\mu\text{g mL}^{-1}$.

Tabela 20: Resultados da análise da concentração de íons cromo para os experimentos de lixiviação realizados com peneira molecular saturada com solução de cromo empregando-se água destilada (experimento M.1) e solução de cloreto de potássio (experimento M.2)

Amostra	Concentração de cromo/$\mu\text{g mL}^{-1}$*
M.1.1	1,23(0,04)
M.1.2	0,46(0,05)
M.1.3	0,37(0,06)
M.2.1	0,37(0,05)
M.2.2	0,07(0,05)

*Os valores entre parênteses representam o desvio padrão da média da triplicata.

Os resultados indicam que a lixiviação com água destilada ou com solução de cloreto de potássio não é significativa mesmo para a peneira submetida ao tratamento com solução concentrada de cromo (peneira saturada). Esses resultados evidenciam que a retenção do cromo não ocorre por troca iônica, se assim fosse, seria esperado que o excesso de íons potássio da solução deslocasse os íons cromo retidos na estrutura da zeólita. Segundo MOZGAWA & BAJDA (2005), no processo de retenção do cromo (III), a quimiossorção supera a de troca iônica, favorecendo a irreversibilidade do processo. Segundo SHINZATO (2007), esse fenômeno ocorre devido à forte influência da energia de adsorção do Cr^{3+} na estrutura da zeólita.

5. CONCLUSÕES

O estudo dos resultados dos experimentos de retenção com alumina permitiram verificar que os fatores tempo de repouso e agitação são importantes para que haja maior retenção dos íons pela fase estacionária. Pode-se concluir, portanto, que o fenômeno de retenção de cromo em alumina segue uma cinética lenta e está associado à extensão da superfície de contato.

Os resultados dos experimentos de lixiviação do cromo retido na alumina indicam que a lixiviação do cromo é significativa apenas em valores muito baixos de pH e, em soluções neutras, a lixiviação é desprezível.

A gibbsita apresenta retenção de quase 100% nas condições estudadas, enquanto que a caulinita apresenta retenção de apenas cerca de 50%.

Quanto à peneira molecular, verificou-se que a percentagem de retenção é quase de 100% para todas as amostras, independentemente da temperatura na qual foi realizado o experimento ou se houve ou não o tempo de contato de 24 horas da solução de cromo com a peneira molecular.

Observou-se que, em meio fortemente ácido, ocorre o colapso da estrutura do aluminossilicato, no entanto, ainda em meio ácido, porém na faixa de pH acima de dois, a solubilização não é significativa.

No experimento realizado com soluções de ácido clorídrico observou-se que ocorre a elevação do pH após o período de contato de 24 horas com a peneira. Esse resultado permite concluir que a elevação do pH das soluções de cromo tratadas com peneira molecular não é ocasionada pela retenção do cromo.

A lixiviação do cromo retido na peneira molecular, com água destilada, não é significativa, sendo ainda menos expressiva quando se emprega solução de cloreto de potássio, evidenciando que a retenção do cromo não ocorre por troca iônica.

Em suma, este trabalho permite concluir que, dentre os materiais estudados, a gibbsita e a peneira molecular comercial são os mais eficientes para a retenção de cromo em solução aquosa, apresentando capacidade de retenção de praticamente 100%. A retenção de cromo na maioria desses materiais deve ocorrer predominantemente por adsorção química, podendo-se tratar de diferentes processos associados, como adsorção química e física e troca iônica. No entanto, experimentos complementares devem ser realizados para comprovar-se a natureza do(s) processo(s) de retenção.

REFERÊNCIAS

- AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. C. *Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos*, Quím. Nova, v.25 (6B) p. 1145-1154, 2002.
- AJMAL, M.; RAO, R. A. K.; AHMAD, R.; AHMAD, J.; RAO, L. A. K. *Removal and recovery of heavy metals from electroplating wastewater by using Kyanite as an adsorbent*, J. Hazard. Mat., v. 87 (1), p. 127-137, 2001.
- AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M. A. M.; TUTUNJI, M. F. *Sorption of lead ions on diatomite and manganese oxides modified diatomite*, Water Res., v.35 (15), p. 3724-3728, 2001.
- ANDERSON, R. A. *Chromium, Glucose Intolerance and Diabetes*, J. Am. Coll. Nutr., v.17(6), p. 548-555, 1998.
- BARTLETT, R.J.; JAMES, B.R. *Behavior of Chromium in Soils: III. Oxidation*. J. Environ. Qual., v. 8, p. 31–35, 1979.
- BARTLETT, R.J.; KIMBLE, J.M. *Behavior of Chromium in Soils: II. Hexavalent Forms*, J. Environ. Qual., v. 5, p. 383–386, 1976.
- BOLLAN, N. S.; ADRIANO, D. C.; NATESAN, R.; KOO, B.J. *Effects of Organic Amendments on the Reduction and Phytoavailability of Chromate in Mineral Soil*, J. Environ. Qual., v. 32, p. 120-128, 2003.
- CANELLAS, L. P.; NELSON, G. A. S.; SOBRINHO, M. B. A.; MORAES, A. A.; RUMJAMEK, V. M. *Adsorção de Cu^{2+} e Cd^{2+} em ácidos húmicos extraídos de resíduos orgânicos de origem urbana*, Ciência Rural, v.29 (1), p. 21-26, 1999.
- COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. *Argilas especiais, o que são, caracterização e propriedades*, Quím. Nova, v.30 (1) p. 146-152, 2007.
- CHUI, Q. S. H. Eng. *Uso de vermiculita massapé paulistana como adsorvedora de metais*, Sanit. Ambient. v.10 (1), p. 58-63, 2005.

DAL BOSCO, S. M.; JIMENEZ, R. S.; CARVALHO, W. A. *Aplicação da zeólita natural escolecita na remoção de metais pesados de efluentes industriais: competição entre os cátions e processo de dessorção*, Eclét. Quím., v. 29 (1), p. 47-56, 2004.

DANA, J.D. *Manual de Mineralogia* (Dana-Hurlbut). São Paulo: Editora S.A., 1981. 642 p.

DIXON, J. B. WEED, S. B. *Minerals in Soil Environments*, 2nded. Wisconsin: Soil Science Society of America Madison, 1989. 1244p.

EGREJA FILHO, F. B. *Extração seqüencial de metais pesados em solos altamente intemperizados: utilização de componentes-modelo e planejamentos com misturas ternárias na otimização do método*. 2000. 287f. Tese (Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2000.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURAN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. *Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas*, Quím. Nova, v.23 (4) p. 504-511, 2000.

GARDOLINSKI, J. E.; MARTINS FILHO, H. P. M.; WYPYCH, F. *Comportamento térmico da caulinita hidratada*, Quim. Nova, v. 26 (1), p. 30-35, 2003.

GARDOLINSKI, J. E.; WYPYCH, F.; CANTÃO, M. P. *Esfoliação e hidratação da caulinita após intercalação com uréia*, Quim. Nova, v. 24(6), p. 761-767, 2001.

GIANNETTI, B.F.; ALMEIDA, C.M.V. B. ; BONILLA, S.H.; VENDRAMETO, O. *Nosso Cromo de Cada Dia: Benefícios e Riscos*, Revista de Graduação da Engenharia Química, v.8, p. 55-58, 2001.

KINNIBURGH, D. G.; JACKSON, M. L.; SYERS, J. K. *Adsorption of Alkaline Earth, Transition, and Heavy Metal Cations by Hydrous Oxide Gels of Iron and Aluminum*, Soil Sci. Soc. Am. J., v. 40, p. 796-799, 1976.

KLEIN, C.; HURLBURT JR., C. S. *Manual of mineralog: (after James D.Dana)*. 20thed. New York: John Wiley, 1985. 596 p.

LOVLEY, D. R., PHILIPS, E. J. P., LONERGAN, D. J. *Enzymic versus nonenzymic mechanisms for iron(III) reduction in aquatic sediments*, Environ. Sci. Technol., v. 25 (6), p. 1062–1067, 1991.

LOVLEY, D.R. Annu. Rev. Microbiol. *Dissimilatory metal reduction*, v.47, p. 263–290, 1993.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. *Modificação de zeólitas para uso em catálise*, Quím. Nova, v.24 (6) p. 885-892, 2001.

McBRIDE, M.B. *Environmental chemistry of soils*. New York: Oxford Press, 1994. 406p.

MACKENZIE, R. C. *The differential thermal investigation of clays*. London: The Central Express. 1957, 456p.

MARTINS, L.; CARDOSO, D. *Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas*, Quím. Nova, v.29 (2) p. 358-364, 2006.

MICARONI, R. C. C. M.; BUENO, M. I. M. S.; JARDIM, W. F. *Compostos de Mercúrio. Revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte*, Quím. Nova, v.23 (4) p. 487-495, 2000.

MOZGAWA, W.; BAJDA, T. *Spectroscopic study of heavy metals sorption on clinoptilolite*, Phys Chem Minerals, v. 31, p. 706 -713, 2005.

NASSEM, R.; TAHIR, S. S. *Removal of Pb(II) from aqueous acidic solutions by using bentonite as an adsorbent*, Water Res. v.35 (16) p. 3982-3986, 2001.

PERGHER, S. B. C.; CAOVILO M.; DETONI, C.; MACHADO, N. R. C. F. *Remoção de Cu²⁺ de soluções aquosas em zeólita NaX. Efeito da granulometria*, Quím. Nova, v.28 (3) p. 397-401, 2005.

SANTOS, C. P. F.; MELLO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; SOBRINHO, E. V. *Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre(II) em solução*, Cerâmica, v.48 (308), p.178-182, 2002.

SCIBAN, M.; RADETIC, B.; KEVRESAN, Z.; KLASNJA, M. *Adsorption of heavy metals from electroplating wastewater by wood sawdust*, Bioresour. Technol., v. 98, p. 402-409, 2007.

- SHINZATO, M. C. *Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: uma revisão crítica*, Revista do Instituto Geológico, v. 27-28 (1/2), 65-78, 2007.
- SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. *Química Inorgânica*, 3ª Ed. Porto Alegre: Bookman, 2006. 816p.
- SOARES, L. C.; SOUZA, E.; YOSHIDA, M. I. *Utilização de fases estacionárias no tratamento do resíduo proveniente da análise do teor de ferro em minério de ferro*, Revista Analytica, v.43, p. 75-78, 2009.
- SOUZA, E.; SOARES L. C.; MIRANDA-PINTO, C. O. B.; WINDMOLLER, C. C. *Desenvolvimento de uma metodologia simples e de baixo custo para o tratamento do resíduo gerado na “determinação de ferro em minerais por permanganimetria e dicromatometria”*, Revista Analytica, v.31, p. 64-71, 2007.
- SPARK, K. M., JOHNSON, B. B, WELLS, J. D. *Characterizing heavy-metal adsorption on oxides and oxyhydroxides*, Eur. J. Soil Sci., v.46, p. 621-631, 1995.
- TOKUNAGA, T. K., WAN, J., HAZEN, T. C., SCHWARTZ, E., FIRESTONE, M. K. SUTTON, S. R., NEWVILLE, M., OLSON, K. R., LANZIROTTI, A., RAO, W. J. *Distribution of Chromium Contamination and Microbial Activity in Soil Aggregates*, Environ. Qual. v.32(2), p. 541- 549, 2003.
- VAUGHAN, D.J., PATTRICK, R. A. D. *Mineral Surfaces*. London: Chapman & Hall, 2-6. Boundary Row, 1995. 370p.
- ZACHARA, J.M., SMITH, S.C., RESCH, C.T., COWAN, C.E. *Cadmium Sorption to Soil Separates Containing Layer Silicates and Iron and Aluminum Oxides*, Soil Sci. Soc. Am. J., v. 56, p. 1074-1084, 1992.
- ZASOSKI, R.J., BURAU, R.G., *Sorption and Sorptive Interaction of Cadmium and Zinc on Hydrated Manganese Oxide*, Soil Sci. Soc. Am. J., v. 52, p. 81-87, 1988.
- ZHANG, S.; RUSLING, J. F. *Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls on Soils and Clay by Electrolysis in a Bicontinuous Microemulsion*, Environ. Sci. Technol. v.29 (5), p. 1195-1199, 1995.

ESTUDO COMPLEMENTAR: EXPERIMENTOS COM SÍLICA

A amostra empregada neste estudo é o sobrenadante separado de um resíduo proveniente da prática de determinação de ferro em minério de ferro por dicromatometria e permanganimetria. O sobrenadante apresenta pH muito baixo (entre 0 e 1) e altos teores dos cátions de ferro, manganês, estanho, cromo e manganês. A concentração desses metais em solução foi monitorada via espectrofotometria por absorção atômica.

Primeiramente, determinou-se a capacidade calorífica do calorímetro através da prática de determinação do calor de neutralização entre soluções diluídas de ácido e base fortes. Para isso preparou-se uma solução de hidróxido de sódio $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ (a qual foi padronizada com solução de biftalato de potássio) e uma solução de ácido clorídrico (de concentração próxima à da solução de hidróxido de sódio) que foi padronizada com a solução padronizada de hidróxido de sódio. Empregando-se o valor da entalpia da reação de neutralização à 298K ($13700 \text{ cal mol}^{-1}$), a capacidade calorífica do calorímetro foi determinada em $19,07 \text{ cal g}^{-1}$.

DETERMINAÇÃO DO CALOR DA INTERAÇÃO DA SOLUÇÃO DO RESÍDUO COM A SÍLICA

Pesou-se, em triplicata, exatamente cerca de $2,5000\text{g}$ de sílica. Colocou-se a sílica no interior do calorímetro, adicionou-se 100mL do sobrenadante bruto, fechou-se o calorímetro e agitou-se o sistema rapidamente.

As amostras obtidas neste experimento de calorimetria foram deixadas em repouso por três dias e, após esse período, os sobrenadantes foram separados (CA1 a CA5) e analisados por EAA. FB é o sobrenadante bruto do resíduo e AD é o branco de água destilada. Os resultados são apresentados nas tabelas I e II.

Como a amostra é uma solução aquosa de cátions metálicos em meio fortemente ácido, os dois experimentos a seguir foram propostos para avaliar-se a influência de cada um dos fatores (água, íons hidrônio e íons metálicos) no calor de interação com a sílica.

DETERMINAÇÃO DO CALOR DE ADSORÇÃO DE ÁGUA DESTILADA COM A SÍLICA

Pesou-se, em triplicata, exatamente cerca de $2,5000\text{g}$ de sílica. Colocou-se a sílica no interior do calorímetro, adicionou-se 100mL de água destilada (o pH da água destilada é 5-6), fechou-se o calorímetro e agitou-se o sistema rapidamente. Os resultados são apresentados na tabela II.

DETERMINAÇÃO DO CALOR DE ADSORÇÃO DE ÁGUA DESTILADA ACIDIFICADA COM A SÍLICA

Pesou-se, em triplicata, exatamente cerca de 2,5000g de sílica. Colocou-se a sílica no interior do calorímetro, adicionou-se 100mL de água destilada acidificada com HCl concentrado (pH 0-1), fechou-se o calorímetro e agitou-se o sistema rapidamente. Além disso, dessa vez tomou-se o cuidado de colocar a amostra primeiramente no interior do calorímetro para somente depois adicionar a sílica. Os resultados são apresentados na tabela II.

RESULTADOS

Na tabela I são mostrados os valores das concentrações dos cátions metálicos antes (FB) e depois do contato com a sílica (CA1, CA2 e CA3). Verifica-se que a sílica não retém os íons metálicos, pois a concentração dos mesmos na amostra não varia de forma apreciável depois do tratamento com a sílica. Na tabela II são mostrados os valores das variações de temperatura durante o experimento com cada grupo de amostras. Verifica-se que as variações de temperatura são da mesma ordem da precisão do termômetro empregado. Em alguns casos, os erros, seriam de 100%, portanto, não seria prudente calcular o calor envolvido nesses processos empregando-se essa metodologia. Com estes experimentos, conclui-se que o calor de interação da sílica com qualquer uma dessas amostras é muito baixo e, portanto, deveria ser determinado por microcalorimetria.

Tabela I: Resultados da análise por espectrofotometria de absorção atômica do sobrenadante antes e depois do tratamento com sílica.

Amostra	Mn/ $\mu\text{g mL}^{-1}$	Cr/ $\mu\text{g mL}^{-1}$	Fe/ $\mu\text{g mL}^{-1}$	Sn/ $\mu\text{g mL}^{-1}$
AD	0,064	<0,04	<0,08	<0,40
FB	679,0	77,7	217,6	<0,40
CA1	761,0	86,6	237,3	<0,40
CA2	745,0	82,5	236,4	<0,40
CA3	694,0	76,2	218,4	<0,40

Tabela II: Resultados das determinações calorimétricas.

Amostra	Replicata	Massa de sílica/g	Varição de Temperatura/ °C
Água destilada	1	2,5002	0,1 \pm 0,1
	2	2,5004	0,2 \pm 0,1
	3	2,5008	0,1 \pm 0,1
Água destilada acidificada	1	2,5002	0,2 \pm 0,1
	2	2,5004	0,2 \pm 0,1
	3	2,5007	0,1 \pm 0,1
Sobrenadante do resíduo	1	2,4999	0,3 \pm 0,1
	2	2,5008	0,2 \pm 0,1
	3	2,5009	0,2 \pm 0,1

ANEXOS

ANEXO 1:

SOARES, L. C., SOUZA, E., YOSHIDA, M. I. *Revista Analytica*, v.43, p. 75-78, 2009.

ARTIGO

UTILIZAÇÃO DE FASES ESTACIONÁRIAS NO TRATAMENTO DO RESÍDUO PROVENIENTE DA ANÁLISE DO TEOR DE FERRO EM MINÉRIO DE FERRO

RESUMO

Neste trabalho, relatamos o emprego de diferentes fases estacionárias, sílica, florissil e alumina, para a retenção de cátions de cromo, estanho, ferro e manganês presentes em um resíduo ácido gerado pela determinação de ferro em minério de ferro por permanganimetria e dicromatometria.

Palavras-chave: retenção de íons, fases estacionárias, determinação de ferro

SUMMARY

In this work, we report a successful methodology, based on elution through different stationary phases such as silica, florissil e alumina, for retention of chromium, tin, iron and manganese ions present on an acid waste, generated by the permanganimetry and dichromatometry analyses of iron ores.

Keywords: ions retention, stationary phases, ores analyses

INTRODUÇÃO

Cada vez mais se encontram na literatura diferentes processos envolvendo tratamento de soluções contendo metais pesados na sua forma iônica. Estes processos, em geral, se baseiam na imobilização dos cátions metálicos com a consequente minimização dos danos causados por estes ao meio ambiente.

O método mais empregado para a remoção de metais pesados de efluentes baseia-se na precipitação dos cátions metálicos, em solução, pela adição de agentes precipitantes. Estes agentes podem ser soluções de hidróxidos ou de sulfetos, pois estas geram precipitados de baixa solubilidade. Em um trabalho anterior, por exemplo, reportamos o sucesso obtido no tratamento de um resíduo com altas concentrações de mercúrio, cromo, estanho, ferro e manganês e baixo valor de pH, empregando soluções de diferentes hidróxidos (1).

No entanto, apesar de muito eficiente, a precipitação é um método de tratamento sujeito a críticas, pois gera, por si, um resíduo sólido e, logo, não soluciona

totalmente o problema. Por exemplo, mesmo o sulfeto de mercúrio ($K_{ps} \sim 10^{-53}$) pode se solubilizar através da formação de complexos solúveis, contaminando o meio aquático (2,3).

Além dos métodos baseados em precipitação, existem os baseados em eletroquímica (4), adsorção e troca iônica. Em relação a esses dois últimos processos, foi descrito na literatura o emprego de compostos naturais na retenção significativa de metais pesados: bentonitas e vermiculitas para a adsorção de íon de cobre (5); aluminossilicatos para a remoção de metais pesados (6); diatomita para a adsorção de íons de chumbo e manganês (7); ácidos húmicos para adsorção de íons de cobre e de cádmio (8); vermiculita massapé paulistana para adsorção de íons bivalentes (9), e outros (10,11).

No presente trabalho, diferentes fases estacionárias foram empregadas no estudo da retenção dos cátions metálicos presentes em um resíduo. A partir de testes preliminares, foram selecionadas as fases estacionárias

*Liliane Catone Soares,
Edward de Souza e
Maria Irene Yoshida*

Departamento de
Química – Instituto de Ciências
Exatas – Universidade Federal
de Minas Gerais

*Autor para correspondência
Dep. Química-ICEX-UFMG
Av. Antônio Carlos, 6.627
CEP: 31270-901
Belo Horizonte, MG
Fone: (31) 3409-5749
Fax: (31) 3409-5700
E-mail: edwards@netuno.lcc.ufmg.br

ARTIGO

alumina, florissil e sílica (tradicionalmente empregadas na separação de substâncias orgânicas) e, como fase “controle”, foi escolhida a celite.

A celite, também conhecida como “terra de diatomáceas”, é proveniente do diatomito, uma rocha sedimentar resultante da fossilização do exoesqueleto de algas diatomáceas. O diatomito é constituído essencialmente por dióxido de silício (SiO_2). A celite é um adsorvente neutro amplamente empregado como suporte nas separações por partição, no entanto, quando comparada com a sílica pura e alumina, é menos adsorvente e possui um menor poder de resolução. Inclusive, pode ser misturada à sílica para diminuir a capacidade adsorvente desta última (12,13).

A sílica é um dos adsorventes mais utilizados em cromatografia por adsorção. Chama-se de sílica os compostos de dióxido de silício incluindo sílicas cristalinas, sílicas vítreas e sílicas amorfas. A sílica apresenta caráter fracamente ácido, que pode ser aumentado pela presença de impurezas ácidas, podendo ocorrer, como consequência, fenômenos de quimiossorção de bases. Existem vários tipos de sílica para emprego em cromatografia, e utilização afim, disponíveis no comércio (12).

A alumina ou óxido de alumínio é, depois da sílica, o adsorvente mais utilizado sendo comercializado nas formas alcalina, neutra e ácida (12).

Por sua vez, o florissil ou silicato de magnésio é um adsorvente muito utilizado em cromatografia, principalmente em cromatografia preparativa e em colunas cromatográficas. Sua composição típica é: 84,0 % de SiO_2 (dióxido de silício), 15,5% de MgO (óxido de magnésio) e 0,5% de MgSO_4 (sulfato de magnésio) (14).

MATERIAIS

Sílica gel 60 para coluna, 70-230 mesh ASTM (Merck); alumina ácida para coluna 70-230 mesh ASTM (Merck); florissil 60-100 mesh (Aldrich); celite PA 545 (Synth).

Espectrofotômetro Hitachi Z 8200 (Departamento de Química- ICEx - UFMG) (condições experimentais ver Tabela 1).

PARTE EXPERIMENTAL

A amostra escolhida para o estudo (RTB) é, no seu estado bruto, cinza esverdeada, translúcida, apresenta baixo valor de pH e alta concentração dos cátions dos metais mercúrio, cromo, estanho, ferro e manganês.

Testes preliminares

Três tubos de vidro ($\Phi_{int} = 3,3\text{cm}$ e $h = 58,0\text{cm}$) foram preenchidos com cerca de um terço do volume total com diferentes fases estacionárias. O primeiro tubo, chamado coluna F, foi preenchido exclusivamente com florissil. O segundo, coluna α , exclusivamente com alumina e, o terceiro, coluna S, exclusivamente com sílica. Na base de cada tubo colocou-se um chumaço de algodão e um papel de filtro, tipo faixa preta, para impedir a saída da fase estacionária. No topo de cada coluna foi colocado um papel de filtro com diâmetro equivalente ao do tubo para evitar a agitação da fase estacionária durante a introdução da amostra.

Verteram-se alíquotas de 100mL do resíduo bruto no topo de cada coluna, e aguardou-se o escoamento completo dessas amostras.

Teste principal

A análise dos resultados preliminares indicou que o uso individual das fases estacionárias não produzia bons resultados no que dizia respeito à retenção dos cátions em si ou quanto ao tempo de escoamento das amostras. Montamos, então, uma nova coluna, a coluna β , preenchida com cerca de um terço (cerca de 100mL) de sua capacidade, com uma mistura constituída por 50% de alumina, 25% de sílica e 25% de florissil.

Tabela 1. Condições experimentais para análise de Fe, Mn, Sn e Cr via EAA

Elemento	Comprimento de onda/ nm	Chama	$\theta / ^\circ\text{C}$
Fe	248,3	Ar-acetileno	~1700
Mn	279,6		
Sn	224,6	Acetileno-óxido nitroso	~3000
Cr	359,3		

Esperando obter, dessa forma, uma filtração mais rápida e eficiente. Também foi construída, como controle, uma coluna preenchida com 2/3 de sua capacidade exclusivamente de celite, chamada de coluna γ .

Os tubos empregados nas colunas α e β apresentavam as mesmas dimensões dos tubos empregados nos testes preliminares, enquanto que o tubo empregado na coluna γ apresentava dimensões reduzidas ($\Phi = 1,5\text{cm}$ e $h = 30,0\text{cm}$). As colunas α e β filtravam 100mL de amostra por vez e a coluna γ , 50mL.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Testes preliminares

A coluna F não forneceu bons resultados, pois uma pequena porção deste material solubilizou-se na amos-

tra, tornando-a opaca e rica em magnésio proveniente do florissil.

A retenção na coluna α foi, aparentemente, muito eficiente, no entanto, o tempo gasto para o processo era muito longo.

O processo de retenção na coluna S não foi eficiente apesar de mais rápido quando comparado com o da coluna α .

Teste principal

As colunas α e β apresentaram sinais visíveis de saturação (solubilização da fase estacionária na amostra recolhida e/ou coloração da fase estacionária) após seis filtrações de 100mL cada, ou seja, 600mL de amostra no total. A "saturação visual" da coluna γ ocorreu após oito filtrações de 50mL cada, ao todo, 400mL de amostra.

Tabela 2. Resultados da análise por EAA para o tratamento por colunas

Amostra	Cr ($\mu\text{g/mL}$)	Sn ($\mu\text{g/mL}$)	Fe ($\mu\text{g/mL}$)	Mn ($\mu\text{g/mL}$)
RTB	25,000	4,0	80,000	600,00
R α 1	< 0,040	< 0,40	< 0,080	< 0,040
R α 2	< 0,040	< 0,40	< 0,080	< 0,040
R α 3	< 0,040	< 0,40	< 0,080	< 0,040
R α 4	< 0,040	< 0,40	< 0,080	< 0,040
R α 5	< 0,040	< 0,40	< 0,080	183,25
R α 6	0,159	< 0,40	< 0,080	368,00
R β 1	0,047	< 0,40	< 0,080	< 0,040
R β 2	0,207	< 0,40	< 0,080	< 0,040
R β 3	0,158	< 0,40	< 0,080	< 0,040
R β 4	0,073	< 0,40	< 0,080	< 0,040
R β 5	0,147	< 0,40	< 0,080	< 0,040
R β 6	1,271	< 0,40	< 0,080	< 0,040
R γ 1	19,125	< 0,40	62,760	512,75
R2	23,000	< 0,40	67,540	578,50
R γ 3	22,500	< 0,40	72,020	575,00
R γ 4	20,360	< 0,40	47,660	540,25
R γ 5	17,690	< 0,40	59,350	522,25
R γ 6	17,420	< 0,40	60,350	514,25
R γ 7	20,100	< 0,40	58,120	509,75
R γ 8	19,900	< 0,40	57,660	534,25
Tolerância	10,0*	5,0*	15,0*	1,0**

* NORMA TÉCNICA COPASA T.182/2.

**Resolução CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005. Art 34, Parágrafo 5º.

ARTIGO

É importante notar que mesmo ocorrendo a “saturação visual” das colunas, os valores de concentração dos metais na solução estavam, após o escoamento, muito abaixo dos limites de tolerância. A exceção notável foi manganês na coluna α ($\alpha 5$ e $\alpha 6$).

Os resultados obtidos por esse procedimento encontram-se na Tabela 2. O código da amostra indica a coluna utilizada e o número da filtração correspondente. Por exemplo, a amostra R α 3 é a amostra obtida pela terceira filtração de 100mL de resíduo pela coluna α .

A celite praticamente não reteve os cátions metálicos, exceto no caso do estanho, cuja concentração inicial já era, por si, mais baixa do que a dos demais metais, Tabela 2. Logo, a celite é eficiente somente para soluções muito diluídas desses metais.

Como esperado, verificou-se que se empregando uma mistura de proporções adequadas das fases estacionárias alumina, florissil e sílica (coluna β) foi possível uma retenção eficiente dos cátions metálicos em um curto tempo de escoamento da solução. Portanto, está claro que o método aqui proposto foi eficiente no tratamento de um resíduo que inicialmente apresentava altas concentrações de cátions metálicos.

das fases é adequada para a retenção dos cátions metálicos estudados, ora devido à baixa eficiência de retenção, ora devido ao longo tempo de filtração. No entanto, quando em mistura, foi possível chegar a uma proporção adequada que combinasse alta eficiência na retenção dos cátions metálicos e curto tempo de filtração.

A coluna γ (celite) não apresentou retenção apreciável dos cátions metálicos. As colunas α (alumina) e β (mistura de alumina, florissil e sílica) são muito eficientes para a retenção de todos os cátions metálicos e, ao final, verificou-se que a concentração dos metais em solução tornou-se, em geral, muito abaixo do nível de tolerância permitido.

O método de mistura de fases estacionárias para a retenção de cátions metálicos em solução mostrou-se promissor mesmo levando-se em conta a saturação ocorrida nas fases estacionárias. Note-se que, ao contrário da maioria dos estudos sobre tratamento de resíduos, que são eficientes no tratamento de amostras com concentrações relativamente baixas de metais, o método por nós proposto é eficiente mesmo para uma solução onde estão presentes metais em alta concentração.

CONCLUSÕES

De início, verificou-se que, separadamente, nenhuma

AGRADECIMENTOS

À PROGRAMAD UFMG e à CAPES.

REFERÊNCIAS

1. SOUZA, E.; SOARES, L. C.; MIRANDA-PINTO, C.O.B.; WINDMOLLER, C.C. *Revista Analytica*, v.31, 64-71, 2007.
2. FREIRE, R.S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L.T.; DURAN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. *Quím. Nova*, v.23 (4) p. 504-511, 2000.
3. MICARONI, R.C.C. M.; BUENO, M.I.M.S.; JARDIM, W.F. *Quím. Nova*, v.23 (4) p. 487-495, 2000.
4. ZHANG, S.; RUSLING, J.F. *Environ. Sci. Technol.* v.29, p. 1195-1199, 1995.
5. DOS SANTOS, C.P.F.; MELLO, D.M.A.; MELO, M.A.F.; SOBRINHO, E.V. *Cerâmica*, v.38 (308), p.178-182, 2002.
6. DE AGUIAR, M.R.M.P.; NOVAES, A.C.; GUARINO, A.W.C. *Quím. Nova*, v.25 (6B) p. 1145-1154, 2002.
7. AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M.A.M.; TUTUNJI, M.F. *Wat. Res.* v.35 (15),p. 3724-3728, 2001.
8. CANELLAS, L.P.; NELSON, G.A.S.; SOBRINHO, M.B.A.; MORAES, A.A.; RUMJAMEK, V.M. *Ciência Rural*, v.29 (1), p. 21-26, 1999.
9. CHUI, Q.S.H. *Eng. Sanit. Ambient.* V.10 (1), p. 58-63, 2005.
10. SCIBAN, M.; RADETIĆ, B.; KEVRESAN, Z.; KLASNJA, M. *Bioresource Technology*.v.98, p. 402-409, 2007.
11. AJMAL, M.; RAO, R.A.K.; AHMAD, J.A.; RAO, L.A.K. *Journal of Hazardous Materials*, v. B87, p. 127-137, 2001.
12. COLLINS, C.H.; BRAGA, G.L. e BONATO, S. *Fundamentos de Cromatografia*. Editora Unicamp, São Paulo, 2006.
13. DE LIMA, B.A.D. Estudo do uso da terra de diatomácea no controle do gorgulho dos cereais (*Sitophilus spp*) em sementes de trigo (*Triticum aestivum*) armazenadas. 2002. 25f. Dissertação (Mestrado em Profissional da Ciência)- Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2002.
14. <http://www.u-s-silica.com/florissil.htm> (consulta em: 16/12/08).

ANEXO 2: RESUMO APRESENTADO NO XXII ENCONTRO REGIONAL DA SBQ - MG – BELO HORIZONTE – 2008

Universidade & Indústria: A Evolução da Parceria

Utilização de fases estacionárias no tratamento do resíduo proveniente da análise do teor de ferro em minérios.

Edward de Souza (PQ)^{1*}; Liliâne C. Soares (PG).

Departamento de Química – ICEX – UFMG; Av. Antônio Carlos 6627, BH-MG, 31270.901
edwards@netuno.lcc.ufmg.br..

Palavras Chave: fases estacionárias, dicromatometria, permanganimetria

Introdução

Reportamos aqui o emprego de colunas com diferentes fases estacionárias no tratamento de um resíduo produzido durante a análise do teor de ferro em minério via permanganimetria e dicromatometria.

Resultados e Discussão

O resíduo estudado, o qual apresenta altos valores de pH e teores de ferro, manganês, estanho e cromo, foi decantado e o sobrenadante (RTB) empregado neste estudo. Empregaram-se três colunas de 3,3 cm de diâmetro e 58,0 cm de altura contendo: a primeira exclusivamente florisil, (coluna F), a segunda exclusivamente alumina (coluna α) e a terceira exclusivamente sílica (coluna S). A coluna F não forneceu bons resultados pois uma pequena porção deste material solubilizou-se na amostra. A retenção realizada pela coluna α era, aparentemente, muito eficiente, no entanto, o tempo de retenção era muito longo. A retenção realizada pela coluna S não era satisfatória, no entanto, o tempo de retenção era muito menor do que o da coluna α . Baseando-se nesses resultados, construiu-se uma nova coluna, a coluna β , composta por uma mistura de $\frac{1}{2}$ de alumina, $\frac{1}{4}$ de sílica e $\frac{1}{4}$ de florisil. Esperava-se, dessa forma, obter-se uma retenção mais rápida e eficiente. Também foi construída, como controle, uma coluna exclusivamente de celite, chamada de coluna γ . As colunas α e β filtravam 100 mL da amostra bruta (RTB) por vez e a coluna γ , 50 mL. Os resultados obtidos por esse procedimento encontram-se na tabela 1.

As colunas α e β apresentaram sinais visíveis de saturação (solubilização da fase estacionária na amostra recolhida e/ou coloração da fase estacionária) após 6 filtrações de 100 mL cada, ou seja, 600 mL de amostra no total. Ainda assim, é importante notar que mesmo ocorrendo a "saturação visual" das colunas, os valores de concentração dos metais estão muito abaixo do limite de tolerância, exceto para o manganês na coluna α ($\alpha 5$ e $\alpha 6$). A "saturação visual" da coluna γ ocorreu após 8 filtrações de 50 mL cada, ao todo, 400 mL de amostra.

Tabela 1: Resultados da análise por EAA para o tratamento por colunas (resultados expressos em $\mu\text{g/mL}$)

Amostra	Cr	Sn	Fe	Mn
RTB	25,000	4,0	80,000	600,00
RTFe $\alpha 1$	< 0,040	< 0,40	< 0,080	< 0,040
RTFe $\alpha 2$	< 0,040	< 0,40	< 0,080	< 0,040
RTFe $\alpha 3$	< 0,040	< 0,40	< 0,080	< 0,040
RTFe $\alpha 4$	< 0,040	< 0,40	< 0,080	< 0,040
RTFe $\alpha 5$	< 0,040	< 0,40	< 0,080	183,25
RTFe $\alpha 6$	0,159	< 0,40	< 0,080	368,00
RTFe $\beta 1$	0,047	< 0,40	< 0,080	< 0,040
RTFe $\beta 2$	0,207	< 0,40	< 0,080	< 0,040
RTFe $\beta 3$	0,158	< 0,40	< 0,080	< 0,040
RTFe $\beta 4$	0,073	< 0,40	< 0,080	< 0,040
RTFe $\beta 5$	0,147	< 0,40	< 0,080	< 0,040
RTFe $\beta 6$	1,271	< 0,40	< 0,080	< 0,040
RTFe $\gamma 1$	19,125	< 0,40	62,760	512,75
RTFe $\gamma 2$	23,000	< 0,40	67,540	578,50
RTFe $\gamma 3$	22,500	< 0,40	72,020	575,00
RTFe $\gamma 4$	20,360	< 0,40	47,660	540,25
RTFe $\gamma 5$	17,690	< 0,40	59,350	522,25
RTFe $\gamma 6$	17,420	< 0,40	60,350	514,25
RTFe $\gamma 7$	20,100	< 0,40	58,120	509,75
RTFe $\gamma 8$	19,900	< 0,40	57,660	534,25
Tolerância	10,0*	5,0*	15,0*	1,0**

Conclusões

A coluna γ não apresenta retenção apreciável dos cátions metálicos. As colunas α e β são muito eficientes para a retenção de todos os cátions metálicos e, ao final, verifica-se que a concentração dos metais em solução ficam, em geral, abaixo do nível de tolerância.

O método mostrou-se promissor mesmo levando-se em conta a saturação ocorrida nas fases estacionárias.

Agradecimentos

PROGRAD-UFMG (PAE 2006/PEG 2007).

¹ NORMA TÉCNICA T.187/2 da COPASA.

² Resolução nº 357 da CONAMA de 17 de março de 2005.

ANEXO 3: RESUMO APRESENTADO NO XXI ENCONTRO REGIONAL DA SBQ - MG - UBERLÂNDIA – 2007

Integrando os Pesquisadores em Química do Estado de Minas Gerais

Utilização de florissil na eliminação de manganês e mercúrio em resíduos provenientes da análise do teor de ferro em minérios.

Edward de Souza (PQ)^{1*}; Clotilde O. B. de Miranda-Pinto (PQ); Cláudia C. Windmöller (PQ); Liliâne C. Soares (IC).

Departamento de Química – ICEx – UFMG; Av. Antônio Carlos 6627, BH-MG, 31270.901
edwards@netuno.lcc.ufmg.br.

Palavras Chave: dicromatometria, permanganimetria, florissil

Introdução

Reportamos aqui o emprego do florissil na eliminação de diferentes cátions e, conseqüentemente, na obtenção de eflúvios a partir das “lamas” residuais produzidas durante análises do teor de ferro via permanganimetria e dicromatometria. Este trabalho insere-se no projeto *Desenvolvimento de um sistema concatenado de gerenciamento, estoque, recuperação e eliminação de resíduos no Departamento de Química do(a) ICEx-Departamento de Química, PAE-2006/PEG-2007-PROGRAD-UFMG*. Anteriormente, apresentamos os resultados da obtenção de eflúvios a partir da precipitação controlada dos sobrenadantes (trabalho AB31, XX Encontro Regional da SBQ-MG) e aqui comunicamos um método combinado: precipitação controlada por adição de base seguida do emprego do florissil como material adsorvente.

Resultados e Discussão

O resíduo estudado foi decantado e o sobrenadante separado. A partir deste, foram preparadas cinco amostras, com diferentes fatores de diluição (FD) e estas tiveram o seu pH elevado, 4-5, por adição de hidróxido de sódio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, o que causou a formação de precipitados. Em seguida, estes precipitados foram separados por centrifugação e aos sobrenadantes adicionou-se 2,50 g de florissil, Tabela 1 e Figura 1. Após agitação vigorosa e um certo tempo de repouso, o sólido foi separado por centrifugação e procedeu-se à análise, via espectrofotometria por absorção atômica (EAA),

Tabela 1: Dados utilizados na parte experimental.

Amostra	Volume de amostra (ml)	Volume de água destilada (ml)	Massa de florissil (g)	FD
1	50,0	0,00	2,5014	1,00
2	35,0	15,0	2,5013	1,43
3	25,0	25,0	2,5004	2,00
4	15,0	35,0	2,5008	3,33
5	10,0	40,0	2,5031	5,00

Os resultados demonstram que o uso do florissil é redundante no que concerne à eliminação de ferro, cromo e estanho, entretanto, apresenta bons resultados no que concerne a eliminação do manganês, vide Tabela 2. Quanto ao mercúrio, a análise do **A1b** forneceu um resultado acima de 10 mg L^{-1} , na faixa de calibração utilizada). Porém, o resultado da análise do **AF1bL** foi de $7,2 \text{ mg L}^{-1}$.

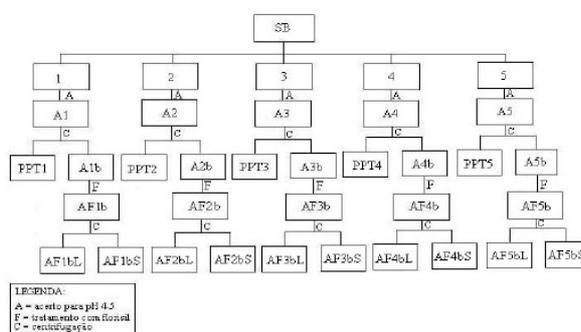


Figura 1: Esquema geral do procedimento adotado.

Tabela 2: Resultados obtidos por EAA.

Amostra	Fe*	Mn*	Sn*	Cr*	Mg*
SB	491,2	2015	256,9	127,4	4,74
A1b	0,247	388,6	<0,40	15,20	3,600
A2b	0,174	298,4	<0,40	6,000	3,300
A3b	0,288	246,0	<0,40	3,212	2,400
A4b	0,133	167,9	<0,40	1,709	2,700
A5b	0,370	160,5	<0,40	3,786	0,818
AF1bL	<0,08	2,130	<0,40	0,119	<0,01
AF2bL	<0,08	1,273	<0,40	0,053	<0,01
AF3bL	<0,08	2,964	<0,40	<0,04	<0,01
AF4bL	<0,08	2,129	<0,40	<0,04	<0,01
AF5bL	<0,08	1,134	<0,40	<0,04	<0,01
Limite	$10,0^1$	$1,0^2$	$5,0^1$	$10,0^1$	**

*Resultados expressos em $\mu\text{g/mL}$.

**Não previsto pelas legislações consultadas.

Conclusões

Apesar do tratamento inicial não ter levado as concentrações do manganês e do mercúrio para valores abaixo dos limites de tolerância² (respectivamente $1,0$ e $1,5 \text{ mg L}^{-1}$), os resultados indicam que o florissil pode ser empregado, após ajuste de pH, na eliminação de manganês e mercúrio presentes nos sobrenadantes das lamas químicas estudadas. O método certamente pode ser melhorado aumentando-se a proporção de florissil empregada além de, é claro, exercer-se maior controle na exposição do mesmo às amostras.

Agradecimentos

PROGRAD-UFMG (PAE 2006/PEG 2007).

INORMA TÉCNICA T.187/2 da COPASA.

2Resolução nº 357 da CONAMA de 17 de março de 2005.

ANEXO 4: ESPECIFICAÇÕES DA PENEIRA MOLECULAR***334340 Sigma-Aldrich****Molecular sieves, 13X****pellets, 1.6 mm**

CAS Number: 63231-69-6

Linear Formula: $\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$

MDL number: MFCD00131613

Description

Packaging

1 kg in glass btl

5 kg in fiber drum

1 kg packaged in clear glass bottles; 5 kg packaged in open-head fiber drums

Properties

Form: pellets

Particle size: 1.6 mm

Safety

Personal Protective Equipment: Eyeshields, Gloves, type N95 (US), type P1 (EN143) respirator filter

Hazard Codes: Xi

Risk Statements: 36/37

Safety Statements: 26

WGK Germany: 3

*Fonte:

http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?lang=en&N4=334340|SIAL&N5=SEARCH_CO_NCAT_PNO|BRAND_KEY&F=SPEC

ANEXO 5:
RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS DE RETENÇÃO REALIZADOS COM A FRAÇÃO G3 (200-230MESH) DA ALUMINA NA
TEMPERATURA DE 10 E 25 °C, COM REPOUSO DE 24 HORAS

Tabela III: Resultados dos experimentos de retenção realizados com a fração G3 (200-230mesh) da alumina na temperatura de 10 °C

Replicatas	$C_i/\mu\text{g mL}^{-1}$	$C_f/\mu\text{g mL}^{-1}$	ΔC	massa de alumina/g	ΔC por massa de alumina	%adsorvida
G3Cr2RT10_1	1,647	0,675	0,972	1,0016	0,970447284	58,92211805
G3Cr2RT10_2	1,657	0,691	0,966	1,0012	0,964842189	58,22825524
G3Cr2RT10_3	1,657	0,644	1,013	1,0012	1,011785857	61,061307
G3Cr5RT10_1	4,264	1,683	2,581	1,001	2,578421578	60,46954921
G3Cr5RT10_2	4,264	1,806	2,458	1,0005	2,456771614	57,61659508
G3Cr5RT10_3	4,264	2,157	2,107	1	2,107	49,41369606
G3Cr10RT10_1	9,072	4,373	4,699	1,002	4,689620758	51,69335051
G3Cr10RT10_2	9,072	5,882	3,19	1,0007	3,187768562	35,13854235
G3Cr10RT10_3	9,072	4,249	4,823	1,0002	4,822035593	53,15294966
G3Cr15RT10_1	13,734	8,622	5,112	1,0003	5,11046686	37,210331
G3Cr15RT10_2	13,734	7,319	6,415	1,0022	6,40091798	46,60636363
G3Cr15RT10_3	13,734	13,281	0,453	1,0004	0,452818872	3,297064748
G3Cr20RT10_1	18,601	13,523	5,078	1,0002	5,076984603	27,29414872
G3Cr20RT10_2	18,601	15,107	3,494	1,0018	3,4877221	18,75018601
G3Cr20RT10_3	18,601	15,31	3,291	1,0003	3,290012996	17,68729098
Amostra	C_i média / $\mu\text{g mL}^{-1}$	C_f média/ $\mu\text{g mL}^{-1}$	Desvio Padrão	ΔC média por grama	%média adsorvida por grama	Expressão do resultado
G3Cr2RT10_média	1,647	0,67	0,023895606	0,982358444	59,64532141	59,64(0,02)
G3Cr5RT10_média	4,264	1,7445	0,086974134	2,517596596	59,04307215	59,04(0,09)
G3Cr10RT10_média	9,072	4,311	0,087681241	4,755828176	52,42315008	52,42(0,09)
G3Cr15RT10_média	13,734	7,9705	0,921360136	5,75569242	41,90834731	41,9(0,9)
G3Cr20RT10_média	18,601	15,2085	0,143542677	3,388867548	18,2187385	18,2(0,1)

Tabela IV: Resultados dos experimentos de retenção realizados com a fração G3 (200-230 mesh) da alumina na temperatura de 25 °C

Replicatas	$C_i/\mu\text{g mL}^{-1}$	$C_f/\mu\text{g mL}^{-1}$	ΔC	Massa de alumina/g	ΔC por massa de alumina	%adsorvida
G3Cr2RT25_1	1,697	1,892	-0,195	1,0014	-0,194727382	-11,47480151
G3Cr2RT25_2	1,697	1,844	-0,147	1,0003	-0,146955913	-8,659747391
G3Cr5RT25_1	4,556	0,492	4,064	1,0005	4,061969015	89,15647532
G3Cr5RT25_2	4,556	0,552	4,004	1,0011	3,99960044	87,78754257
G3Cr5RT25_3	4,556	1,642	2,914	1,0015	2,909635547	63,86381797
G3Cr10RT25_1	9,233	3,114	6,119	1,001	6,112887113	66,20694371
G3Cr10RT25_2	9,233	3,655	5,578	0,9998	5,579115823	60,42581851
G3Cr10RT25_3	9,233	3,692	5,541	1,0007	5,537124013	59,97101715
G3Cr15RT25_1	13,907	6,701	7,206	0,9996	7,208883553	51,83636696
G3Cr15RT25_2	13,907	7,72	6,187	1,0007	6,18267213	44,45726706
G3Cr15RT25_3	13,907	7,443	6,464	1,0002	6,462707459	46,47089565
G3Cr20RT25_1	18,143	10,858	7,285	1,0022	7,269008182	40,06508396
G3Cr20RT25_2	18,143	10,691	7,452	1,0004	7,449020392	41,05726943
G3Cr20RT25_3	18,143	10,926	7,217	1,0006	7,212672397	39,7545742
Amostra	$C_{i\text{média}}/\mu\text{g mL}^{-1}$	$C_{f\text{média}}/\mu\text{g mL}^{-1}$	Desvio Padrão	ΔC média por grama	%média adsorvida	Expressão do resultado
G3Cr2RT25_média	1,697	1,868	0,033941125	-0,170841647	-10,06727445	$\leq 0(?)$
G3Cr5RT25_média	4,556	0,522	0,042426407	4,030784728	88,47200894	88,47(0,04)
G3Cr10RT25_média	9,233	3,6735	0,026162951	5,558119918	60,19841783	60,20(0,03)
G3Cr15RT25_média	13,907	7,5815	0,195868578	6,322689794	45,46408135	45,5(0,2)
G3Cr20RT25_média	18,143	10,825	0,120925597	7,240840289	39,90982908	39,9(0,1)

ANEXO 6:
RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS DE LIXIVIAÇÃO REALIZADOS COM AS AMOSTRAS DE ALUMINA FRAÇÃO G3
RESULTANTES DO EXPERIMENTO A.2 EMPREGANDO ÁGUA DESTILADA (EXPERIMENTO D.1) E SOLUÇÃO DE ÁCIDO
CLORÍDRICO (EXPERIMENTO D.2)

Tabela V: Resultados dos experimentos de lixiviação empregando água destilada (experimento D.1) e solução de ácido clorídrico (experimento D.2)

Amostra	qe inicial/μg	$C_i/\mu\text{g mL}^{-1}$	massa de alumina/g	$C_f(\mu\text{g mL}^{-1}) \times \text{massa alumina}$	qe final/μg	$\Delta q_e/\mu\text{g}$	%lixiviada	Expressão do resultado
G3Cr2TL15	46,1	0	1,0002	0	0	46,1	0	desprezível
G3Cr5TL15	109,35	0	1,0003	0	0	109,35	0	desprezível
G3Cr10TL15	167,7	0,076	1,0016	0,0761216	1,522432	166,1776	0,9078306	desprezível
G3Cr15TL15	436,55	0,145	1,0008	0,145116	2,90232	433,6477	0,6648311	desprezível
G3Cr20TL15	640,1	0,179	1,0000	0,179	3,58	636,52	0,5592876	desprezível
G3Cr2TL15H	46,1	1,434	1,0034	1,4388756	28,777512	17,32249	62,424104	62,42(0,07)
G3Cr5TL15H	109,35	3,921	1,0009	3,9245289	78,490578	30,85942	71,779221	71,78(0,03)
G3Cr10TL15H	167,7	5,064	1,0000	5,064	101,28	66,42	60,39356	60,39(0,02)
G3Cr15TL15H	436,55	7,016	1,0011	7,0237176	140,474352	296,0756	32,178296	32,18(0,02)
G3Cr20TL15H	640,1	6,267	1,0005	6,2701335	125,40267	514,6973	19,591106	19,59(0,02)

ANEXO 7: CURVAS TG/DTA DAS AMOSTRAS DE GIBBSITA E CAULINITA ANTES E DEPOIS DO TRATAMENTO COM SOLUÇÃO DE CROMO $10\mu\text{g mL}^{-1}$

As figuras I a V mostram as curvas TG/DTA da amostra de caulinita antes e depois do tratamento com a solução de cromo, nas temperaturas de $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, com e sem repouso.

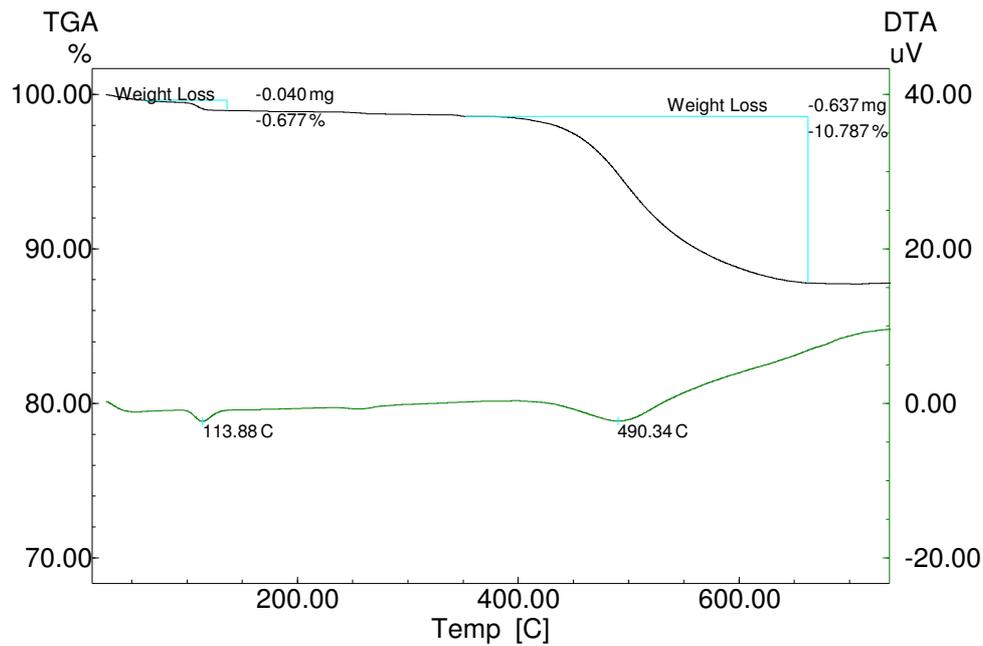


Figura I: Curvas TG/DTA da caulinita pura.

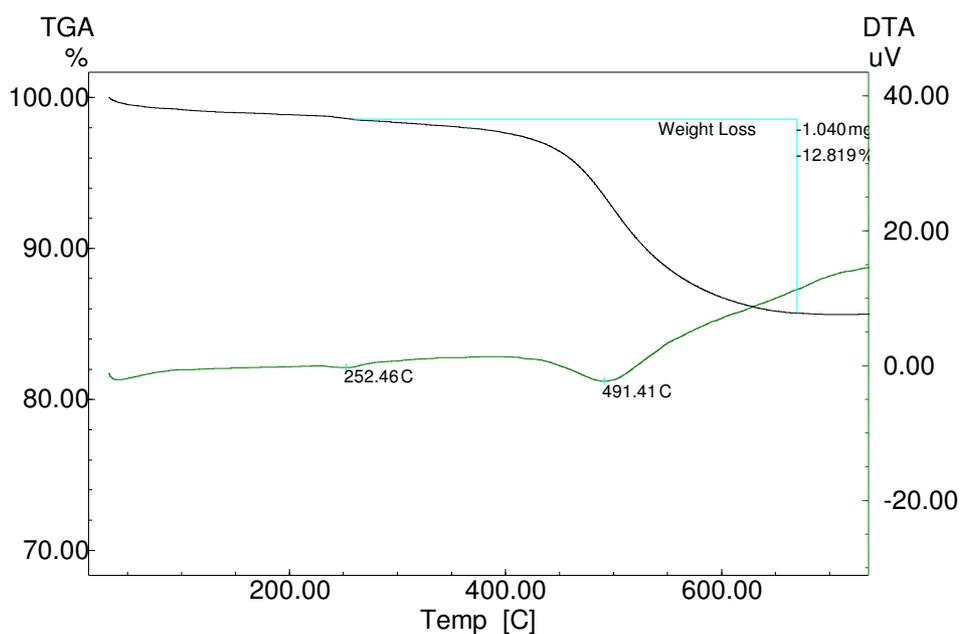


Figura II: Curvas TG/DTA da caulinita submetida ao tratamento com solução de cromo $10\mu\text{g mL}^{-1}$, a $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ e sem repouso.

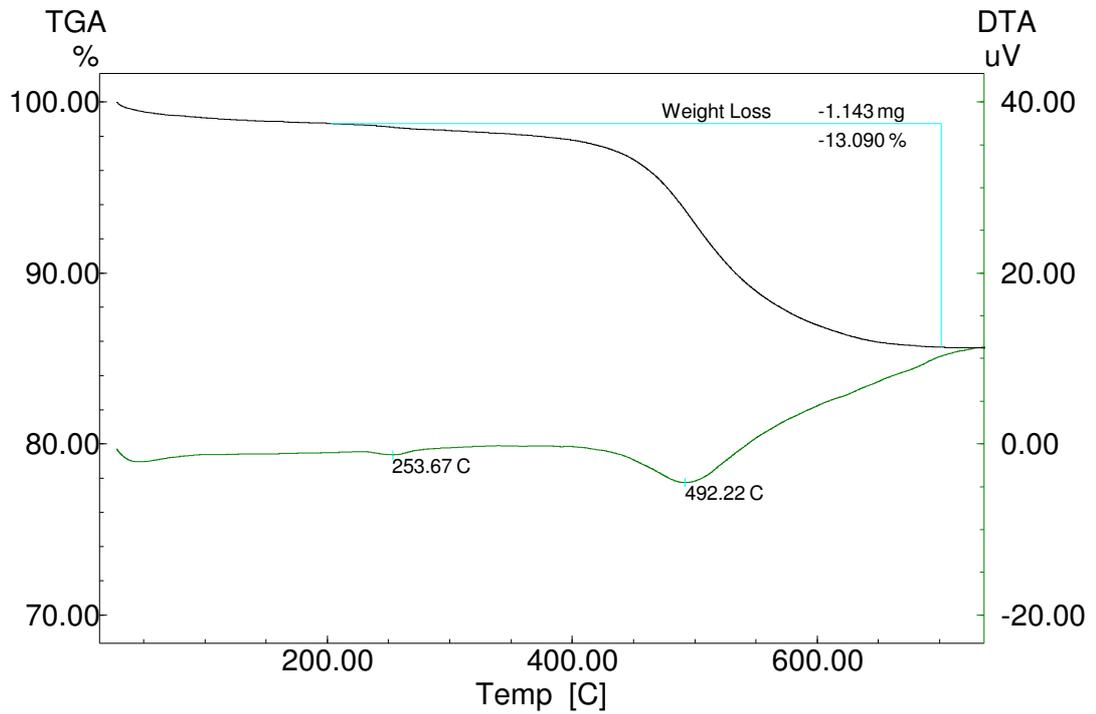


Figura III: Curvas TG/DTA da caulinita submetida ao tratamento com solução de cromo $10 \mu\text{g mL}^{-1}$, a $10 \text{ }^\circ\text{C}$ e com repouso.

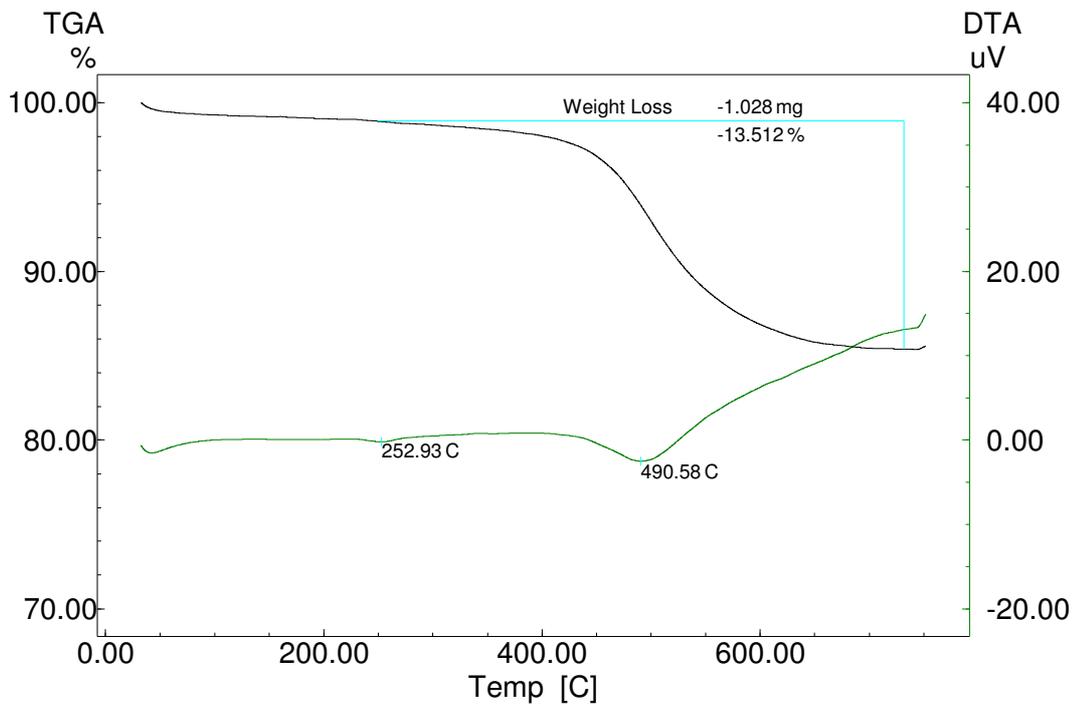


Figura IV: Curvas TG/DTA da caulinita submetida ao tratamento com solução de cromo $10 \mu\text{L mL}^{-1}$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e sem repouso.

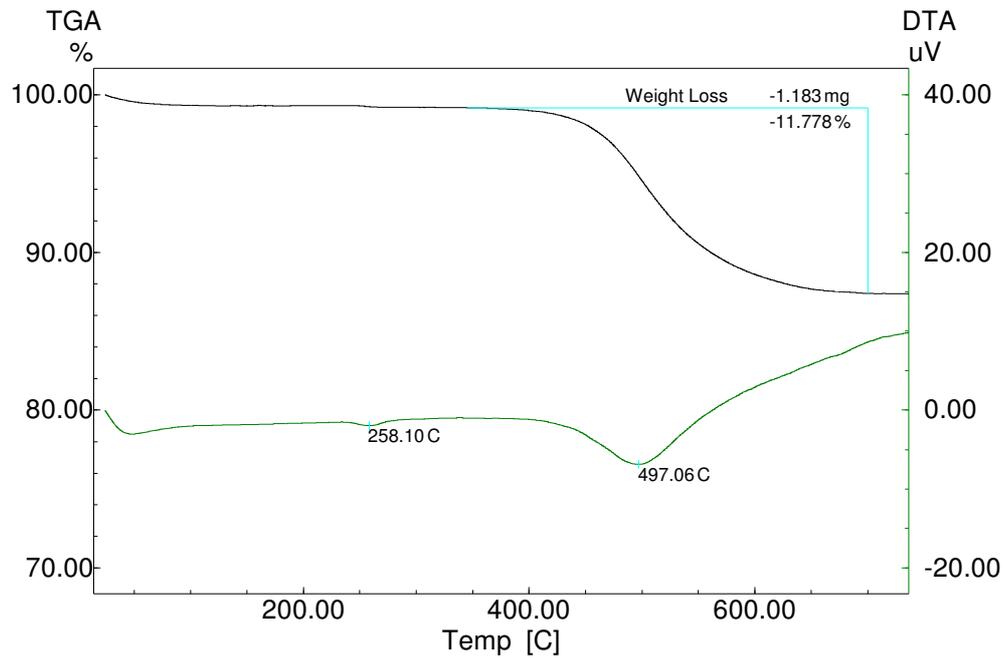


Figura V: Curvas TG/DTA da caulinita submetida ao tratamento com solução de cromo $10\mu\text{g mL}^{-1}$, a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e com repouso.

As figuras VI a X mostram as curvas TG/DTA da amostra de gibbsita antes e depois do tratamento com a solução de cromo nas temperaturas de $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, com e sem repouso.

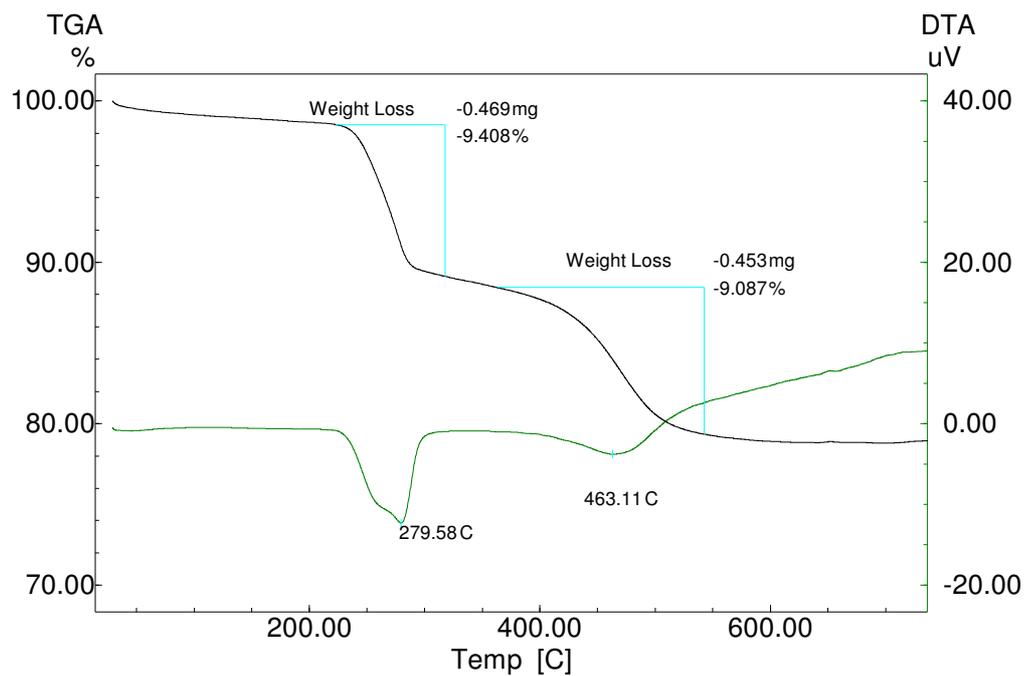


Figura VI: Curvas TG/DTA da gibbsita pura.

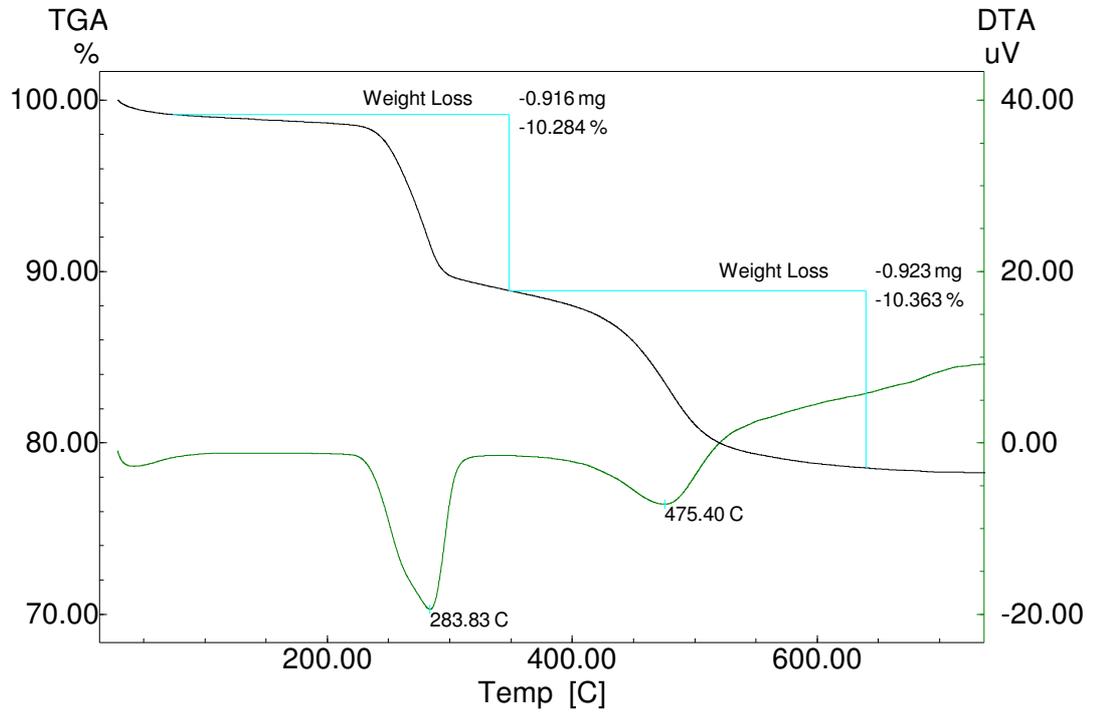


Figura VII: Curvas TG/DTA da gibbsita submetida ao tratamento com solução de cromo $10 \mu\text{g mL}^{-1}$, a 10°C e sem repouso.

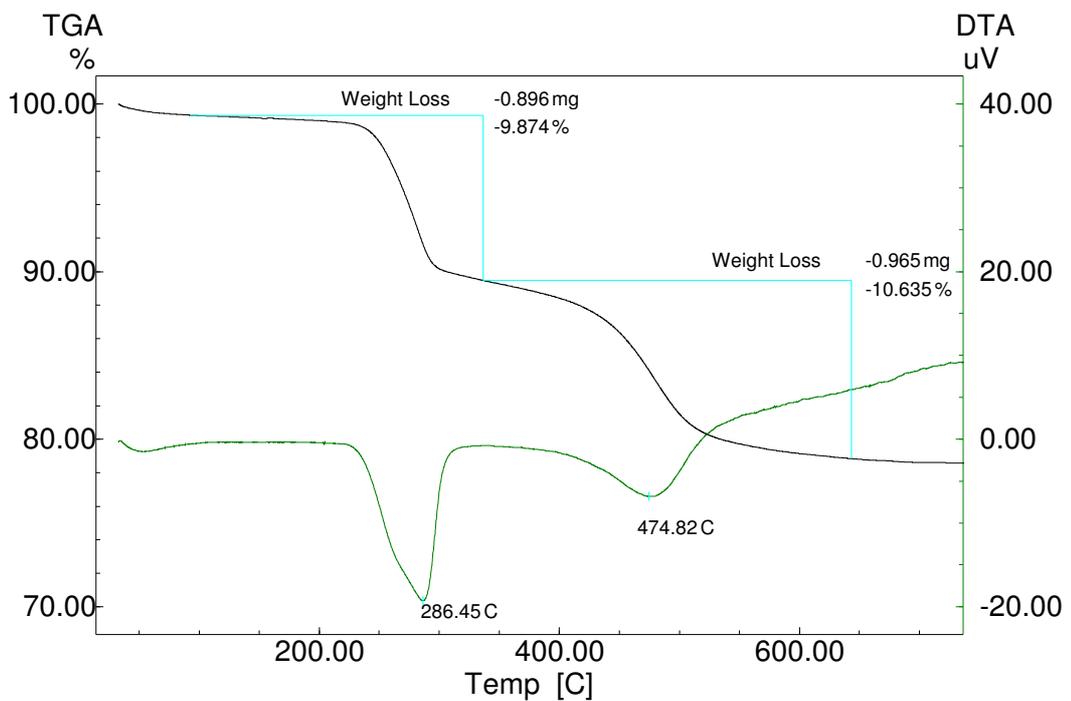


Figura VIII: Curvas TG/DTA da gibbsita submetida ao tratamento com solução de cromo $10 \mu\text{g mL}^{-1}$, a 10°C e com repouso.

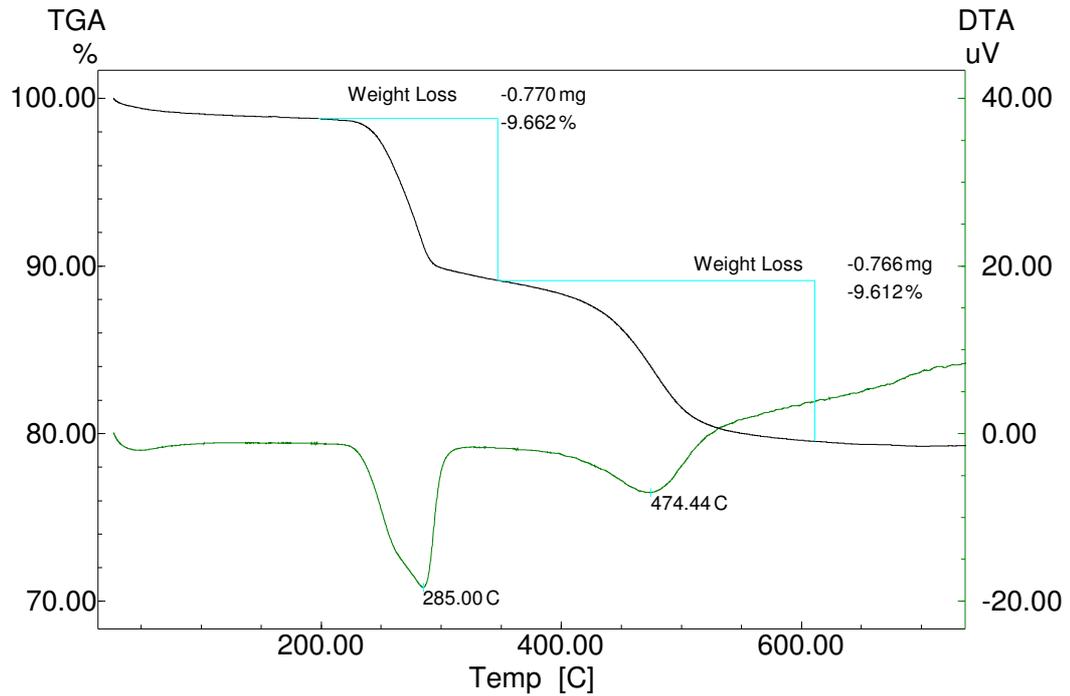


Figura IX: Curvas TG/DTA da gibbsita submetida ao tratamento com solução de cromo $10\mu\text{g mL}^{-1}$, a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e sem repouso.

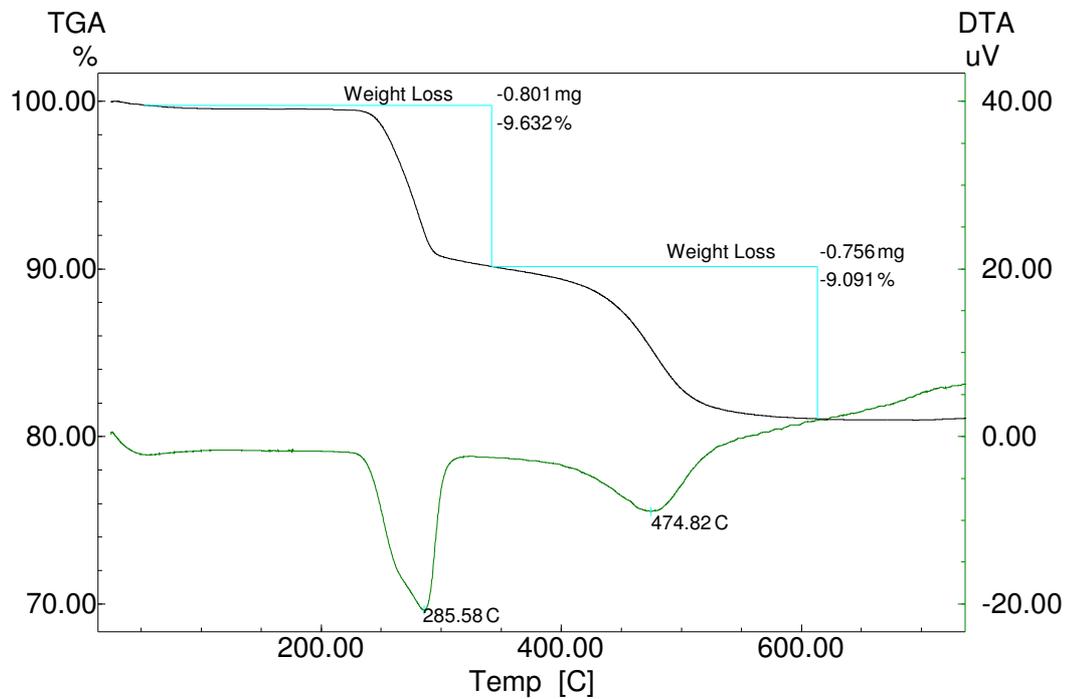


Figura X: Curvas TG/DTA da gibbsita submetida ao tratamento com solução de cromo $10\mu\text{g mL}^{-1}$, a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e com repouso.

ANEXO 8: CURVAS TG/DTA DE AMOSTRAS DE PENEIRA MOLECULAR ANTES E DEPOIS DO TRATAMENTO COM SOLUÇÃO DE CROMO

As figuras XI a XIII mostram as curvas TG/DTA da amostra de peneira molecular antes e depois do tratamento com a solução de cromo 20 e $100\mu\text{g mL}^{-1}$.

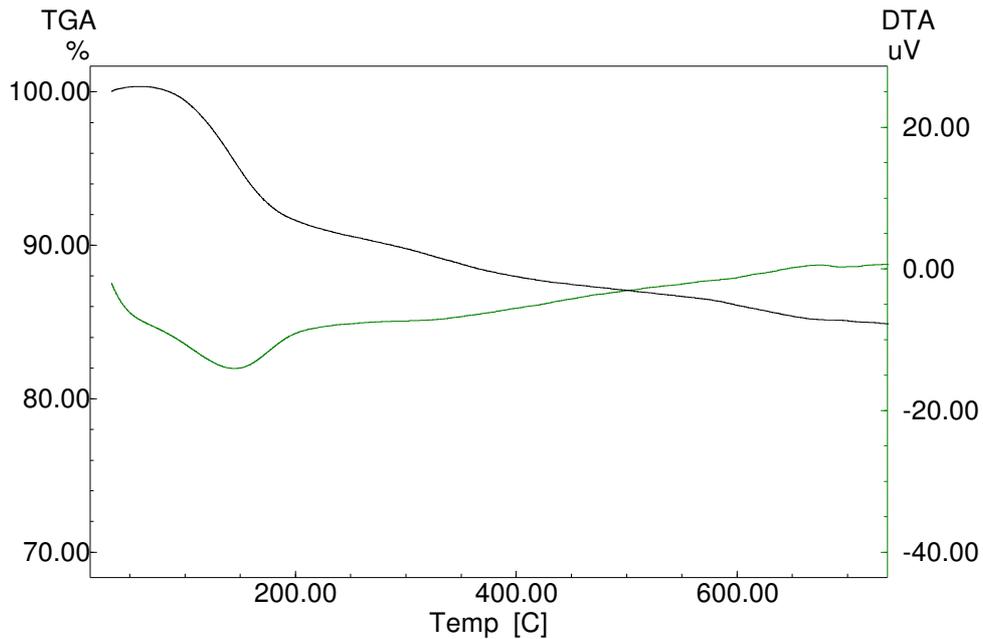


Figura XI: Curvas TG/DTA da peneira molecular pura.

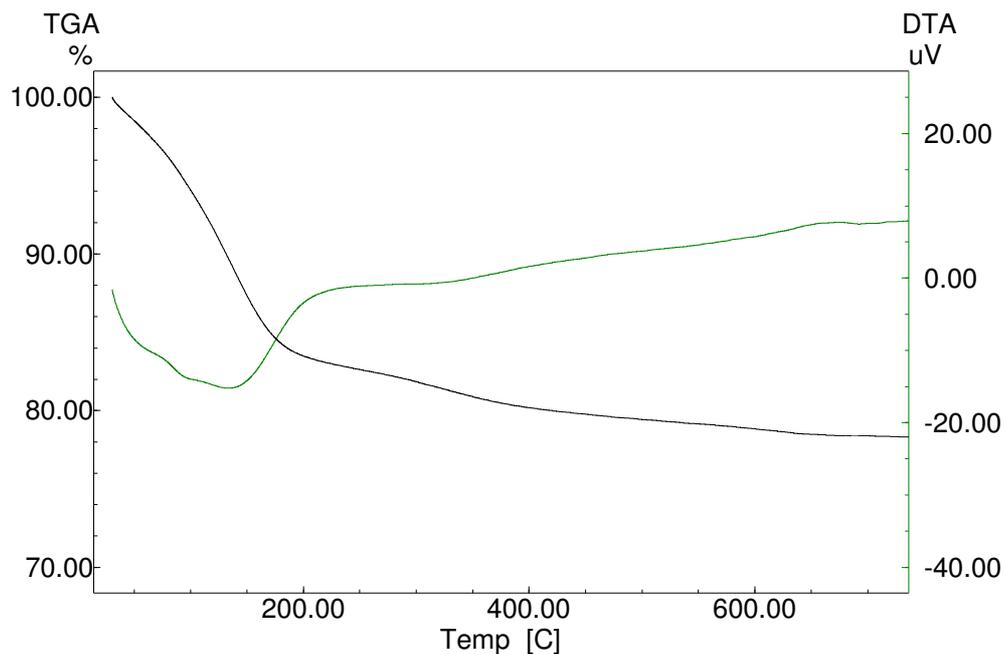


Figura XII: Curvas TG/DTA da peneira molecular após o tratamento com solução de cromo $20\mu\text{g mL}^{-1}$.

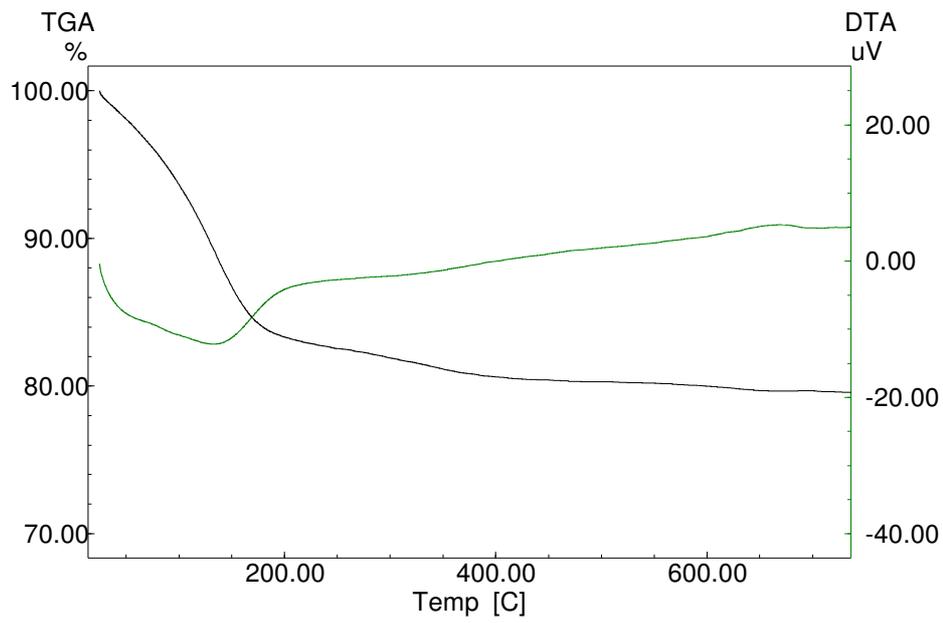


Figura XIII: Curvas TG/DTA da peneira molecular após o tratamento com solução de cromo $100\mu\text{g mL}^{-1}$.