

**JERUSA SIMONE GARCIA**

**OTIMIZAÇÃO DE MISTURAS DE COAGULANTES  
PARA A REMOÇÃO DE CÁDMIO, COBRE E  
CHUMBO EM SISTEMA AQUOSO POR  
COPRECIPITAÇÃO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de 'Magister Scientiae'.

**VIÇOSA  
MINAS GERAIS – BRASIL**

**2003**

**JERUSA SIMONE GARCIA**

**OTIMIZAÇÃO DE MISTURAS DE COAGULANTES  
PARA A REMOÇÃO DE CÁDMIO, COBRE E  
CHUMBO EM SISTEMA AQUOSO POR  
COPRECIPITAÇÃO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de 'Magister Scientiae'.

**APROVADA: 14 de fevereiro de 2003.**

---

Prof. Efraim Lázaro Reis  
(Conselheiro)

---

Prof. Luis Henrique Mendes da Silva  
(Conselheiro)

---

Prof. Maurício Paulo Ferreira Fontes

---

Prof. José Roberto da Silveira Maia

---

Prof. César Reis  
(Orientador)

## **AGRADECIMENTOS**

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Química pela oportunidade oferecida para a realização deste trabalho.

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais pelo auxílio financeiro.

Ao professor César Reis, pela orientação, apoio e amizade.

Ao professor Efraim Lázaro Reis pelos valiosos conselhos.

Ao professor Cláudio Pereira Jordão por disponibilizar o seu laboratório e equipamentos para execução desta tese.

Ao professor Maurício P. F. Fontes do Departamento de Solos da UFV pelo auxílio na obtenção e interpretação dos difratogramas.

Aos professores que fizeram parte da minha graduação, em especial à professora Honória de Fátima Gorgulho que me incentivou a seguir carreira acadêmica.

Aos meus pais e irmãos pelo amor, estímulo, dedicação e compreensão.

A todos os colegas do Departamento de Química pela amizade e convívio harmonioso, em especial ao José Luiz e a Marcela pela colaboração.

À minha grande amiga Gilmare e a sua mãe Maria Antônia que estiveram presentes em todos os momentos que eu precisei, tanto na vida pessoal como profissional.

Aos amigos que aqui conquistei, mas que irei carregar por toda a minha existência: Juarez, Ellen, Ricardinho e Flávia pelos momentos felizes compartilhados.

Enfim, a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

## **BIOGRAFIA**

JERUSA SIMONE GARCIA, filha de Celso de Oliveira Garcia e Iêda Lopes Garcia, nasceu em 01 de abril de 1978, na cidade de Barbacena, Minas Gerais.

Concluiu o segundo grau na Escola Estadual “Francisco Antônio Pires” em Barroso (MG) em dezembro de 1995.

Em março de 1996, iniciou o curso de Licenciatura em Química na Fundação de Ensino Superior de São João Del Rei, graduando-se em janeiro de 2001.

No período da graduação desenvolveu a atividade de monitoria das disciplinas de Química Geral e Química Orgânica, além de ter sido aluna de iniciação científica onde desenvolveu o trabalho intitulado “Síntese e Caracterização Eletroquímica do Dióxido de Manganês” sob orientação da Prof<sup>a</sup>. Dra. Honória de Fátima Gorgulho.

Em abril de 2001, iniciou o curso de mestrado em Agroquímica, na área de Química Analítica na Universidade Federal de Viçosa.

Em fevereiro de 2003, submeteu-se à defesa de tese para obtenção do título de “*Magister Scientiae*”.

## ÍNDICE

RESUMO -----	vi
ABSTRACT -----	viii
1. INTRODUÇÃO -----	01
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA -----	03
2.1. Problemas da Poluição da Água -----	03
2.2. Toxicologia dos Íons Metálicos -----	04
2.2.1 Cádmiu -----	04
2.2.2 Cobre -----	05
2.2.3 Chumbo -----	05
2.3. Processos de Tratamento de Água -----	05
2.3.1 Água Potável -----	05
2.3.2 Água Residual -----	08
2.4. Mecanismo de Formação do Precipitado -----	09

2.5.	Precipitados Coloidais -----	10
2.6.	Coprecipitação -----	11
2.7.	Planejamento e Otimização de Experimentos -----	13
2.7.1	Planejamento Experimental para Misturas-----	13
3.	MATERIAIS E MÉTODOS -----	22
3.1.	Escolha das Variáveis e suas Concentrações -----	22
3.2.	Estudo da Solubilidade dos Íons $Cd^{2+}$ , $Cu^{2+}$ e $Pb^{2+}$ -----	23
3.3.	Planejamentos Experimentais para Misturas -----	24
3.3.1	Planejamento 01 -----	24
3.3.2	Planejamento 02 -----	26
3.4.	Determinação dos Metais em Solução -----	27
3.5.	Processamento dos Dados -----	28
3.6.	Estudo dos Precipitados por Difração de Raios-X-----	29
3.7.	Coleta e Tratamento do Efluente -----	30
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO -----	32
4.1.	Comportamento dos Íons $Cd^{2+}$ , $Cu^{2+}$ e $Pb^{2+}$ -----	32
4.2.	Experimentos com Misturas -----	34
4.2.1	Planejamento 01 -----	35
4.2.2	Planejamento 02 -----	41
4.3.	Raios-X dos Precipitados -----	47
4.4.	Tratamento do Efluente -----	55
5.	CONCLUSÕES -----	60
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS -----	62

## RESUMO

GARCIA, Jerusa Simone, M.S., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2003.  
**Otimização de misturas de coagulantes para a remoção de cádmio, cobre e chumbo em sistema aquoso por coprecipitação.** Orientador: César Reis. Conselheiros: Efraim Lázaro Reis e Luis Henrique Mendes da Silva

Neste trabalho otimizou-se o processo de remoção dos cátions metálicos cádmio(II), cobre(II) e chumbo(II) de sistemas aquosos que utiliza o fenômeno da coprecipitação para arrastar os íons do meio reacional. Misturas em diferentes proporções de três agentes coagulantes,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  e  $\text{MnSO}_4$ , além de solução de um polímero (PEG 3.500  $\text{g mol}^{-1}$ ), que reagiram com solução saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  para elevar o pH, foram utilizadas nos experimentos de otimização. Os experimentos com as referidas misturas foram feitos de acordo com os Planejamentos Experimentais para Mistura do tipo Simplex-Centroid e do tipo Simplex-Lattice. A partir das concentrações dos íons metálicos, obtidas por meio de espectrofotometria de absorção atômica, em cada ponto do planejamento, foi possível fazer a otimização dos sistemas através de programas estatísticos usados para ajustar modelos matemáticos aos dados experimentais. Isto foi feito utilizando o método dos mínimos quadrados ordinários. Com esse procedimento foi possível determinar o comportamento dos componentes da mistura em toda a região experimental. No planejamento do tipo Simplex-Centroid, onde os componentes foram os sulfatos de alumínio, ferro(III) e manganês(II), verificou-se que os efeitos de interação binária entre os componentes  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  com  $\text{MnSO}_4$

ou com  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  foram mais eficientes do que os componentes puros na remoção simultânea dos metais estudados. Uma mistura constituída de 70% de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  com 30% de  $\text{MnSO}_4$  a  $0,001 \text{ mol L}^{-1}$  foi capaz de remover 99,56% dos metais. Já no planejamento do tipo Simplex-Lattice, onde o  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  foi substituído pelo polímero a 0,2% m/v, constatou-se que também as misturas binárias foram as que apresentaram melhores resultados neste planejamento, onde até 98,54% dos metais foram retirados. Em todos os planejamentos, as concentrações do cobre e chumbo ficaram abaixo dos limites máximos estabelecidos pela legislação ambiental para água residual. Já o cádmio foi melhor removido no planejamento do tipo Simplex-Centroid, porém a concentração que ainda permaneceu em solução não alcançou o limite apropriado ficando próximo a ele. Este estudo teve como meta a obtenção de um efluente cujas concentrações de íons metálicos ficassem abaixo dos níveis estabelecido pela legislação ambiental. Com as condições para a coprecipitação otimizadas, a metodologia foi aplicada em efluente de uma indústria de galvanoplastia que possui um elevado teor de cobre(II). O mesmo foi tratado com  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  comercial e com  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  de pureza analítica obtendo, após o tratamento, um efluente com características apropriadas segundo a concentração de cobre e pH de acordo com a legislação ambiental vigente. Ao efluente foram adicionados também cádmio(II) e chumbo(II) para deixar o sistema mais complexo, sendo aplicado a ele as proporções das misturas onde as menores concentrações de metais restaram no sobrenadante. Neste caso, foi averiguado que  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  puro apresentou um melhor resultado onde 99,77% dos metais foram removidos. A difração de raios-X de alguns precipitados mostrou que a presença do cátion metálico induz a formação de novas fases cristalinas e o grau de cristalinidade diminui com a presença do polímero orgânico.

## ABSTRACT

GARCIA, Jerusa Simone, M.S., Universidade Federal de Viçosa, february of 2003.  
**Optimization of mixture of coagulants to removal of cadmium, copper and lead of aqueous systems by coprecipitation.** Adviser: César Reis. Committee Members: Efraim Lázaro Reis and Luis Henrique Mendes da Silva.

In this work the process of removing metallic ions such as cadmium(II), copper(II) and lead(II) in aqueous solution was optimized using the phenomenon of the coprecipitation to drag the ions from the reaction medium. Mixtures in different proportions of three coagulation agents,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  and  $\text{MnSO}_4$ , and also a solution of a polymer (PEG 3500), that reacted with a saturated solution of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  to elevate the pH, were used in the experimental optimization. The experiments above were done according to the Experimental Planning for Mixture following two types of procedure: Simplex-Centroid and the Simplex-Lattice. The concentrations of metallic ions, determined by atomic absorption spectroscopy, were used to optimized the system through statistical programs used to adjust mathematical models to the experimental data. This procedure was made using the ordinary square minimal method. In this way, with this procedure it was possible to determine the behavior of the components of the mixture throughout the simplex. In the Simplex-Centroid planning, where the components were the sulfates of aluminum, iron(III) and manganese(II), it was verified that the effects of the binary interaction Al/Mn or Al/Fe were more efficient to remove the ions studied than the pure components themselves. A mixture of 70% of  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  and 30% of  $\text{MnSO}_4$  or 30% of

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ ) was capable to remove 99,56% of the metals. In the Simplex-Lattice planning, where  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  was replaced by the polymer (0,2% m/v), the binary mixtures have also given good results, 98,54% of the ions metallic were removed. In all plannings, the copper and lead concentration were below the maximum limits established by the environmental legislation for wastewater. The cadmium was better removed using the  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  and  $\text{MnSO}_4$  components, however, the supernatant still have cadmium in a concentration near the limit of  $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ . The aim of this study was to obtain a wastewater whose levels of metallic ions attend the environmental legislation, that is, the removal of those should achieve almost the neutrality of the system. After the conditions of coprecipitation have being optimized, the methodology was applied to a wastewater of galvanizing industry which have a high level of copper(II). The same one was treated with commercial  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  and also with  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  of analytical purity. The results, after the treatment, led to a wastewater with appropriate characteristics according to the copper concentration and the pH value, consistent to the effective environmental legislation. Cadmium(II) and lead(II) were also added to the wastewater to leave the system more complex. To the modified wastewater the optimized mixtures were applied to test the efficiency of the procedure developed in this work. The latter, have shown a better result (99,77%) of removing metals when pure  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  was used. The X- rays diffraction of some precipitates showed that the presence of metallic cation induces the formation of the new crystalline phases and, the crystalline degree decreases with the presence of the organic polymer.

## **1. INTRODUÇÃO**

A contaminação da água é um tipo de poluição que talvez seja uma das mais preocupantes. Isso se deve ao fato de que os seres vivos sejam extremamente dependentes da mesma. Além disso, todos os poluentes solúveis em água que tenham sido lançados ao ar ou no solo contaminam os lençóis subterrâneos, lagos e oceanos.

Dentre todos os tipos de poluição que a água pode sofrer a mais perigosa é a poluição causada por produtos químicos. A presença de tais substâncias pode provocar efeitos nocivos sutis que levam muito tempo a serem detectados, agravando o problema [AZEVEDO, 1999].

O descarte de águas residuais é um dos principais desafios com que se deparam várias indústrias. Isto ocorre em razão dos impactos que esses materiais podem causar aos ecossistemas terrestres e aquáticos, com conseqüentes efeitos a saúde humana. Desta forma, o uso de métodos eficientes e econômicos para a recuperação de águas residuais é necessário devido ao rápido decréscimo da disponibilidade de água em diversas áreas, além da necessidade de reduzir os desperdícios e também para trazer benefícios econômicos às fontes geradoras [ALEXADROVA e GRIGOROV, 1996]. Diante desse quadro, muitos estudos são feitos com o objetivo de minimizar a contaminação de metais pesados no meio ambiente, visto que tais poluentes são extremamente tóxicos.

Os métodos mais comuns para solucionar este problema são aqueles que utilizam precipitação química, eletrodeposição, adsorção, resina trocadora de íons, biosorção e osmose reversa. Contudo, não há nenhuma citação referente a estudos que visam a otimização destes métodos.

## *Introdução*

O presente trabalho teve como objetivo principal otimizar a remoção dos metais Cd, Pb e Cu de águas residuais provenientes de indústrias de galvanoplastia, utilizando uma metodologia que consiste em fazer com que estes metais sejam retirados do meio reacional através do fenômeno denominado coprecipitação com misturas de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{MnSO}_4$  e um polímero orgânico - polietilenoglicol de massa molar  $35.000 \text{ g mol}^{-1}$  (PEG).

Para atingir tal objetivo foram utilizados planejamentos experimentais para misturas (CORNELL, 1990), onde dois ou mais componentes são misturados (no caso  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{MnSO}_4$  e PEG) em quaisquer proporções, e uma resposta é obtida para cada conjunto de componentes. Tal resposta é qualquer propriedade do sistema decorrente das proporções dos componentes, neste caso será utilizado como resposta a concentração de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  que permanecem em solução após o processo de coprecipitação. A otimização da remoção dos íons da solução consiste então na obtenção de menores valores para a resposta.

Após a etapa de otimização e compreensão do sistema estudado, as condições otimizadas foram aplicadas a um efluente de indústria de galvanoplastia na tentativa de deixá-lo com características apropriadas para o descarte nos corpos receptores segundo a legislação ambiental em vigor que estabelece os níveis de  $0,2 \text{ mg L}^{-1}$  para o cádmio, de  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  para o cobre e  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  para o chumbo em águas residuais.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. PROBLEMAS DA POLUIÇÃO DA ÁGUA**

O termo poluição geralmente é empregado quando um excesso de uma substância, gerada pela atividade humana, está em um sítio ambiental errado [AZEVEDO, 1999]. Já a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo, CETESB, define poluição como “qualquer substância que possa tornar o meio ambiente impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem estar público, danoso aos materiais, à fauna, à flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade” [GRASSI, 2001].

Especificamente sobre a poluição dos recursos hídricos, as principais formas de contaminação são os esgotos das cidades sem tratamento que são lançados em rios e lagos, aterros sanitários que afetam os lençóis freáticos, defensivos agrícolas que escoam com a chuva até os rios e/ou percolam no perfil dos solos contaminando também os lençóis freáticos, garimpos, além das indústrias que utilizam os rios como carreadores de resíduos tóxicos muitas vezes sem tratamento prévio [MACÊDO, 2000].

Devido ao alto grau de industrialização e urbanização que vem ocorrendo nas últimas décadas tem-se elevado substancialmente a degradação do ambiente aquático através de descarga de resíduos industriais e domésticos. Este fato tem aumentado a quantidade de metais pesados tóxicos, pois os mesmos não são degradáveis, portanto persistentes. Os metais

de maior preocupação imediata são principalmente o Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, Ni, Sb e Sn [SENTHILKUMAAR, 2000].

A contaminação de recursos hídricos por estes metais é, em geral, proveniente das indústrias de laminação dos mesmos, bem como pela presença em pesticidas, em alguns pigmentos, tintas, esmaltes e corantes, além do proveniente da indústria de mineração.

## 2.2. TOXICOLOGIA DOS ÍONS METÁLICOS

A atividade toxicológica de uma substância depende sempre de sua concentração no organismo, sendo o efeito acumulativo dos metais pesados em plantas e em órgãos vitais dos seres humanos um fator de extrema preocupação. A intoxicação por cada metal provoca um conjunto de sintomas e um quadro clínico específico sugerindo uma cautela no consumo de água e alimentos contaminados, mesmo em baixas concentrações. Nos seres humanos, as vias de absorção de metais pesados variam muito com as suas formas química e física, apresentando diferentes graus de toxicidade.

Os efeitos provocados por estes metais são as alterações degenerativas do sistema nervoso central a partir da bioacumulação (acúmulo desses metais nos tecidos do organismo). Estas substâncias também podem causar severas disfunções nos rins, sistema reprodutivo e fígado [GRASSI, 2001].

### 2.2.1 CÁDMIO

O cádmio é incorporado aos corpos d'água através de águas residuais de indústrias de baterias de níquel-cádmio, indústrias de fertilizantes fosfatados, mineração, pigmentos e de ligas metálicas. Os efeitos provocados por este metal na saúde humana são: a alta pressão sanguínea, danos aos rins, como também a destruição do tecido testicular e das células vermelhas do sangue. Acredita-se que apenas uma pequena quantidade de Cd(II) seja prejudicial ao homem acarretando doenças relacionadas com a hipertensão e também que este metal seja uma das prováveis substâncias responsáveis pelo câncer. Os limites permitidos de cádmio para descarga em águas residuais é de 0,2 mg L<sup>-1</sup> e para água de consumo humano a concentração de cádmio não deve exceder a 0,01 mg L<sup>-1</sup> [NAMASIVAYAM, 1995].

### 2.2.2 COBRE

O cobre é um material extensamente usado, existindo muitas fontes potenciais de poluição. Este metal é essencial à vida e a saúde humana, porém em concentrações elevadas ele é extremamente tóxico. Um exemplo é a relação entre a contínua inalação de spray contendo cobre e o aumento de incidência de câncer de pulmão entre as pessoas expostas [ZHANG e SHUKLA, 2000]. Em recursos hídricos a resolução CONAMA 20 permite um nível de  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  deste metal em águas residuais, já em águas para abastecimento doméstico o valor máximo permitido é  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  [BRASIL, 1986].

### 2.2.3 CHUMBO

O chumbo é incorporado à água provenientes de indústrias de galvanoplastia e de baterias sendo que o acúmulo no organismo acarreta uma intoxicação crônica denominada saturnismo [MACEDO, 2000].

O chumbo acumula-se nos rins, no fígado, no cérebro e, principalmente, nos ossos. As principais formas de absorção do chumbo pelo organismo são: inalação, ingestão e cutânea. A intoxicação aguda e subaguda causa náuseas, vômitos, dores abdominais, diarreia, febre e excitação.

Os limites ambientais, segundo a resolução CONAMA 20, indicam como valor máximo permitido para água residual é de  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  e para água potável o limite é de  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ .

## 2.3. PROCESSOS DE TRATAMENTO DE ÁGUA

### 2.3.1 ÁGUA POTÁVEL

As principais operações do tratamento de água consistem da etapa de decantação, coagulação, floculação, filtração e desinfecção. Estas etapas têm como finalidade a remoção da matéria orgânica dissolvida, além da eliminação de organismos patogênicos.

De maneira geral, os materiais que poluem as águas são classificados como: (a) materiais que flutuam; (b) materiais em suspensão – colóides (matéria orgânica, sílica e resíduos industriais), bactérias, algas, protozoários e lodos e (c) materiais dissolvidos.

O tratamento da água sempre se inicia com a remoção dos materiais que flutuam ou que estão em suspensão com o uso de grades e telas.

Para a remoção de partículas que não foram retiradas na etapa anterior usa-se a decantação, porém quando estão presentes partículas muito pequenas denominadas colóides é necessária a adição de agentes químicos para promover a coagulação e floculação das mesmas **acelerando o processo** [MACÊDO, 2000].

A coagulação/floculação é um processo físico-químico onde o sistema é desestabilizado e as partículas se agregam acelerando a decantação decorrente da formação de sólidos de maior densidade chamados flocos. A adição dos agentes químicos gera íons carregados positivamente na água que contem partículas (colóides) carregadas negativamente, **estes íons por adsorção promovem a redução da força repulsiva existente entre as mesmas.**

**Devido a este fato, para se entender o fenômeno de floculação dos colóides é importante se ter noção do comportamento das forças de repulsão e atração que atuam nas partículas. Quando duas partículas se aproximam, em função do movimento Browniano, há uma interferência de suas duplas camadas. Como elas possuem carga residual de mesma natureza existe a tendência à repulsão entre as partículas. Sendo assim, o potencial zeta, definido como potencial elétrico na dupla camada na interface entre a partícula e solvente, tem relação direta com a estabilidade do sistema coloidal. Com o aumento do potencial zeta o sistema tende a ter uma maior estabilidade dificultando a floculação. Desta forma, para promover a floculação deve-se diminuir o potencial zeta. Isto ocorre quando existe no meio uma alta concentração de eletrólito ou cátions polivalentes que são mais fortemente atraídos reprimindo a dupla camada.**

A formação do floco, representada pela figura 01, é um fenômeno fundamentalmente físico que consiste no transporte das espécies hidrolisadas para que haja contato com as impurezas presentes na água, formando partículas maiores. **Nesta etapa é necessária uma agitação relativamente lenta para acelerar os choques entre as impurezas.**

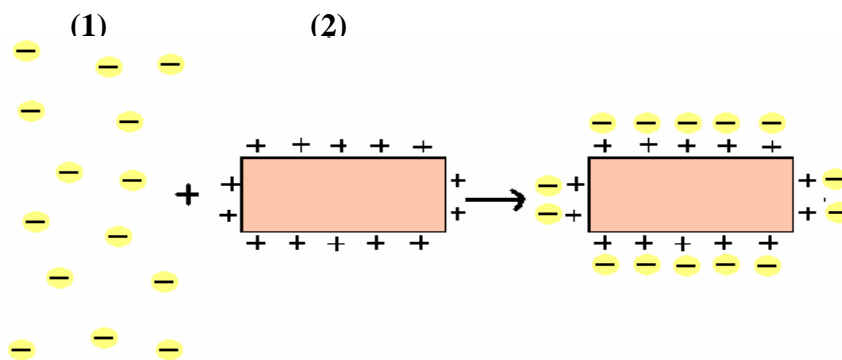


Figura 01 – Esquema da formação do floculo, onde (1) representa os colóides e (2) os agentes coagulantes.

O Quadro 01 mostra os principais reagentes usados na coagulação/floculação.

Quadro 01 – Agentes coagulantes usados no tratamento de água.

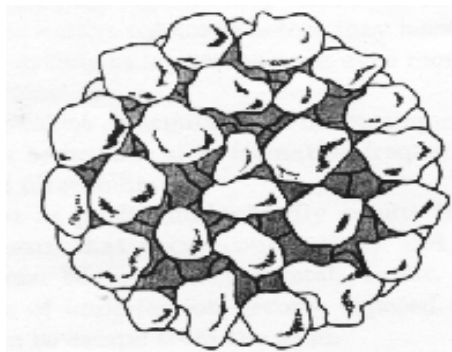
COAGULANTE	FÓRMULA	FAIXADE pH IDEAL DE PRECIPITAÇÃO
Sulfato de alumínio	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	6,5 – 8,5
Sulfato Ferroso	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	8,5 – 11
Sulfato Férrico	$Fe_2(SO_4)_3$	5 – 11
Caparrosa Clorada	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot FeCl_3$	5 – 9
Cloreto Férrico	$FeCl_3$	6 – 9
Aluminato de Sódio	$NaAlO_2$	6 – 8,5

MACÊDO, 2000

Caso a água não apresente uma certa alcalinidade natural, conferida a mesma pela presença de íons bicarbonato ( $HCO_3^-$ ), é necessária à adição de um agente auxiliar de coagulação ou precipitante para que a formação do floculo aconteça. As substâncias químicas mais usadas para aumentar a alcalinidade do meio são o bicarbonato de sódio, carbonato de sódio, hidróxido de sódio, óxido de cálcio e hidróxido de cálcio.

Os hidróxidos de ferro, alumínio e manganês dão origem aos flocos que podem interagir com outros cátions presentes na solução, inclusive com metais pesados provenientes de águas residuais.

A coagulação dos colóides forma partículas irregulares que são constituídas através de um empacotamento livre, ou seja, uma massa porosa (figura 02). Dentro desta massa existe uma área superficial interna extensa que possibilita um contato muito grande com o solvente [HARDENBERCH, 1964].



*Figura 02* - Esquema de um precipitado coloidal coagulado [SKOOG, 1992]

Após o processo de coagulação/floculação efetua-se a filtração. Esta etapa consiste em fazer com que a água passe através de materiais porosos, geralmente são usados areia e cascalho, que em função do diâmetro conseguem remover as partículas em suspensão e até reduzir o número de microorganismos. Em seguida, é feita a desinfecção da água. Este procedimento é de importância fundamental para a garantia da qualidade sanitária de uma água. Para isso, podem ser utilizadas as radiações ultravioletas, adição de ozônio ou dos derivados clorados, sendo o último mais usado nas estações de tratamento de água brasileiras.

A qualidade final da água tratada depende extensamente das características do manancial que a fornece, pois a maioria dos compostos químicos tóxicos, seja de origem química ou biológica, dificilmente são removidos pelos tratamentos convencionais [MACÊDO, 2000].

### 2.3.2 ÁGUA RESIDUAL

Após a descrição dos efeitos provocados pela presença de alguns metais pesados em solução, além dos limites máximos toleráveis segundo a legislação vigente, percebe-se que existe um crescente interesse em tentar minimizar a contaminação da água. Desta forma numerosas técnicas estão disponíveis para purificação de água em operações de recuperação de metais de águas residuais.

Muitos métodos estudados já estão sendo aplicados, enquanto outros ainda estão em estágio experimental. Somente é possível obter um efluente com características aceitáveis pela legislação ambiental pela combinação de vários processos de tratamento.

Os metais pesados são usualmente removidos de águas residuais por precipitação química e eletrodeposição. Outros métodos incluem adsorção com carvão ativado, resina

trocadora de íons, utilização de biosorção com substratos naturais como resíduos agrícolas e microorganismos, além de osmose reversa e coprecipitação.

O método convencional, para a remoção de metais pesados, consiste em tratar os efluentes por precipitação formando hidróxidos metálicos seguido de espessamento do material ou ainda filtração da lama produzida. Muitas indústrias de eletrodeposição de zinco, por exemplo, tratam seus efluentes por precipitação. Este método, porém, do ponto de vista técnico apresenta uma série de limitações tais como: precipitação incompleta, instabilidade química do precipitado formado além de formação de um grande volume que gera dificuldades na filtração [RUBIO e TESSELE, 1997].

O carvão ativado é efetivo na adsorção de cromo hexavalente, mercúrio e alguns metais complexados por ligantes orgânicos. Similarmente, várias resinas trocadoras de íons têm sido efetivas na redução dos íons metálicos presentes na solução. Entretanto, recentemente, vem aumentando o interesse na remoção de metais pesados de soluções ligados a materiais agrícolas como resíduos de lã e madeira [ZHANG e SHUKLA, 2000].

A osmose reversa é um processo de tratamento de água que permite remover a maioria dos componentes orgânicos e até 99% de todos os íons, incluindo também a eliminação de até 99,9% de vírus, bactérias e colóides [MACÊDO, 2000]. Entretanto, esta metodologia não é aplicada com frequência devido ao alto custo gerado pelo grande consumo de energia envolvido.

Já a remoção de íons metálicos por flotação tem sido proposto por uma série de autores através de várias técnicas, porém não há muitos relatos de aplicação industrial deste recurso. As principais metodologias sugeridas envolvem a flotação do precipitado como hidróxido, sal insolúvel ou formação de complexos com surfactantes, além de colóide adsorvente e flotação de partícula adsorvente. Esta última é uma variante do processo de flotação do colóide adsorvente sendo que no lugar de colóides empregam-se partículas como materiais transportadores ou sorventes de íons metálicos. O transporte pode ser feito por partículas minerais, resina polimérica, carvão ativado ou qualquer outro produto com boas propriedades sorventes e alta área superficial [RUBIO E TESSELE, 1997].

### *Revisão Bibliográfica*

## 2.4. MECANISMO DE FORMAÇÃO DO PRECIPITADO

A precipitação pode ocorrer por dois estágios diferentes que tem grande influência no tamanho da partícula formada. Estes estágios são a nucleação e o crescimento de cristais.

A nucleação consiste em um processo no qual um número mínimo de íons ou moléculas se unem para formar uma fase instável (sólida). Um grande número de núcleos provoca a formação de um grande número de partículas de tamanho reduzido (colóides de dimensão entre  $10^{-6}$  a  $10^{-4}$  mm de diâmetro). Isto ocorre porque a taxa de nucleação é maior do que a taxa de crescimento dos cristais. A taxa de nucleação, definida pelo número de núcleos formados por unidade de tempo, depende do grau de supersaturação da solução, que por sua vez depende das concentrações das espécies envolvidas na precipitação, da força iônica do meio, da constante dielétrica, da temperatura e da agitação. Quanto maior o grau de supersaturação maior será a probabilidade de formação de novos núcleos.

O crescimento de partículas consiste na deposição de sólido nos núcleos já formados promovendo a formação de cristais. Este processo gera um pequeno número de grandes partículas. A taxa de crescimento do cristal também depende do grau de supersaturação. A supersaturação deve ser moderada para permitir apenas a formação de um número reduzido de núcleos.

A estrutura morfológica do precipitado e o tamanho influenciam extensamente no processo de filtração e lavagem do mesmo.

## 2.5. PRECIPITADOS COLOIDAIIS

Neste caso as partículas são tão finamente divididas que não se apresentam como um precipitado, mas sim estão em estado coloidal ou sistema coloidal. São exemplos de sistemas coloidais as que contêm hidróxidos de alumínio, de ferro(III), sulfetos de cobre (II) e manganês (II).

O tamanho diminuto das partículas em um sistema coloidal ocasiona uma relação entre a superfície total das mesmas e o volume total extremamente elevada. Sendo assim, os fenômenos que dependem da área superficial, como a adsorção, assumem um papel importante.

Algumas partículas individuais do tipo coloidal podem produzir cargas negativas ou positivas como consequência da adsorção de cátions ou ânions na superfície das mesmas e a sua estabilidade está relacionada à carga elétrica de suas partículas.

Em geral, cada precipitado apresenta a tendência de adsorver seus próprios íons e para manter a eletroneutralidade da solução uma quantidade equivalente de íons de carga contrária denominados contra-íons são adsorvidos. Assim, forma-se uma dupla camada elétrica em torno de cada partícula. **Desta forma, os colóides se repelem impedindo a formação de partículas maiores. Quando o duplo filme é destruído o colóide coagula. Isto pode ser provocado pela adição de quantidades maiores de eletrólito à solução. Neste caso os íons do eletrólito interferem na formação do duplo filme elétrico que circunda as partículas.**

A quantidade mínima de eletrólito necessária para haver a floculação depende da valência dos íons de carga oposta àqueles nas partículas coloidais, quanto maior a valência menor será a quantidade necessária. Além disso, quanto maior for a valência do íon mais fortemente ele é adsorvido.

Os precipitados obtidos provenientes de soluções relativamente mais concentradas formam cristais muito pequenos. Estes precipitados finos geralmente tornam-se filtráveis ao permanecerem em repouso por algum tempo em contato com a água-mãe. Processos de crescimento de cristais são de grande importância em tratamento de águas residuais por facilitar a decantação e filtração.

## 2.6. COPRECIPITAÇÃO

Quando um precipitado se forma em uma solução, ele pode conter impurezas que estão relacionadas com a natureza do precipitado e com as condições de precipitação. O termo coprecipitação é usado para descrever processos onde componentes normalmente solúveis na água-mãe são carregados durante a geração de um precipitado, mesmo que a solução não esteja saturada com a espécie coprecipitada [SKOOG, 1992]. Coprecipitação é também definida como a precipitação de um composto simultaneamente com um ou mais outros compostos, envolvendo a formação de cristais mistos (ou soluções sólidas) de dois compostos em grande concentração [NUKAMI, 1999]. É importante ressaltar que a contaminação de um precipitado por uma substância que exceda ao produto de solubilidade da mesma não constitui o fenômeno de coprecipitação, mas sim precipitação simultânea.

A contaminação pelo fenômeno de coprecipitação pode acontecer por diversas maneiras como descritas a seguir, onde a adsorção na superfície e a formação de cristal misto são processos de equilíbrio, enquanto que a oclusão depende da cinética do crescimento do cristal.

- **Adsorção na Superfície**

É o fenômeno através do qual íons, moléculas ou átomos ficam retidos preferencialmente sobre as superfícies de separação entre duas fases, por exemplo, uma fase sólida e uma solução. A substância dissolvida concentra-se na superfície do sólido o qual denomina-se adsorvente. Os fenômenos de adsorção explicam-se pelo fato dos íons ou moléculas da superfície de uma substância **estarem em condições termodinamicamente diferentes, isto é, principalmente o potencial eletroquímico entre as espécies situadas** no interior do sólido. Estas últimas estão ligadas em todas as direções com as partículas vizinhas e, por isso, as forças que atuam entre elas, equilibram-se reciprocamente, enquanto que nas partículas da camada superficial só as forças dirigidas para o interior estão equilibradas por outras. Cria-se, assim, na superfície, um campo de forças não equilibradas que podem atrair os íons ou moléculas.

A adsorção é função de vários fatores como concentração do adsorvato, da área superficial específica, da temperatura, da natureza dos íons adsorvidos e das condições de precipitação [ALEXÉEV, 1983].

É um fenômeno que antecede a coprecipitação sendo a causa de contaminação de precipitados de grande área superficial específica como os colóides coagulados. O contaminante coprecipitado no colóide coagulado consiste de uma camada de íons originalmente adsorvidos e os contra-íons contidos na solução imediatamente adjacente a partícula.

- **Inclusão Isomórfica ou Formação de um Cristal Misto**

Neste tipo de coprecipitação, um dos íons da rede cristalina do sólido é substituído por um íon de outro elemento. Para esta troca ocorrer é necessário que o íon coprecipitado tenha dimensão e composição química semelhante podendo fazer parte da rede cristalina do precipitado sem provocar apreciáveis distorções. Estas condições são alcançadas quando os dois íons tiverem a mesma carga e não diferirem mais que 5% em relação ao tamanho.

A formação do cristal misto pode acontecer em precipitados independente do estado físico ou da sua estruturação.

- **Oclusão**

Quando o cristal cresce rapidamente durante a formação do precipitado, íons estranhos da camada de contra-íons podem ser capturados ou ocluídos durante o crescimento do cristal causando imperfeições do mesmo ficando aleatoriamente distribuídas.

Este mecanismo ocorre quando vários cristais ficam intimamente juntos durante o crescimento para fazer deste modo a captura de uma porção da solução em um minúsculo pacote.

Este tipo de coprecipitação é aumentado quando a razão da formação do precipitado é baixa, ou seja, sob condições de baixo grau de supersaturação.

Quando o objetivo é remover cátions metálicos de águas residuais por meio da coprecipitação, fatores como tipo e concentração dos agentes coprecipitantes, pH, força iônica do meio, tempo de contato do precipitado com a solução e velocidade de agitação devem ser otimizados a fim de obter um aumento na coprecipitação. Este estudo é feito utilizando planejamentos experimentais [MONTGOMERY, 1991].

## 2.7. PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO DE EXPERIMENTOS

O planejamento de experimentos é a atividade estatística mais importante, sendo que a essência de um bom planejamento consiste em arquitetar um experimento de forma que ele seja capaz de fornecer exatamente a informação desejável [BARROS NETO, 1995].

Em princípio, para realizar o planejamento, o experimentador deve selecionar as variáveis mais importantes para o sistema o qual será estudado. Em seguida, é necessário avaliar quantitativamente as suas influências sobre a resposta de interesse, bem como suas possíveis interações. O próximo passo é construir modelos empíricos que consigam descrever com base na evidência experimental (dados ou observações) o comportamento do processo estudado. Entretanto, pode ser objetivo do pesquisador somente otimizar o seu sistema, isto é, maximizar ou minimizar algum tipo de resposta.

Várias técnicas de otimização de experimentos são utilizadas dentre elas, Planejamento Fatorial (completo e fracionado), [BOX, 1978], Metodologia por Superfície de Resposta [MYERS, 1995], Planejamento Experimental para Mistura [CORNELL, 1973], e Método Simplex [SCHEFFÉ, 1963], dentre estas será enfatizado o planejamento experimental para mistura.

### 2.7.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA MISTURAS

Mistura é aqui definida como sendo uma formulação composta por dois ou mais componentes, cuja composição é variável e independente (pelo menos em relação a um dos componentes). Em uma mistura a quantidade de cada componente é dada em proporção, resultando que a soma de todos eles deve ser sempre igual à unidade, portanto tais componentes (variáveis) não são independentes como em planejamentos fatoriais. Esta interdependência entre os componentes da mistura é mostrada pela Equação (1).

$$\sum_{i=1}^q x_i = x_1 + x_2 + \dots + x_q = 1 \quad (\text{onde } q \text{ é igual ao } n^{\circ} \text{ de componentes}) \quad (1)$$

Um experimento com misturas é aquele no qual dois ou mais componentes são misturados e uma resposta é obtida para cada conjunto de componentes, em que se assume que tal resposta é função apenas das proporções entre os componentes presentes na mistura e não da quantidade total da mistura [CORNELL, 1990]. O objetivo principal de um experimento com misturas é descrever, dentro dos limites experimentais, o comportamento de propriedades de sistemas multicomponentes, a partir de um número limitado de ensaios. Nestes ensaios pré-selecionados, formados pelas misturas dos componentes, são obtidas respostas, decorrentes das propriedades do sistema, que são de alguma maneira otimizadas. Para que se possa prever qual ou quais misturas causam uma otimização na resposta é necessário que uma equação de regressão, relacionada a um modelo polinomial para mistura, seja estimada. Por meio de superfícies de respostas geradas pela equação é possível encontrar o máximo ou o mínimo, dentro dos limites experimentais.

## Conceitos Básicos

Em um experimento com misturas, o espaço experimental, denominado de “simplex”, terá dimensão de uma unidade a menos do que o número de componentes ( $q$ ) utilizado na formulação, ou seja, igual a  $(q-1)$ . Dessa forma a representação geométrica do espaço experimental consiste de todos os pontos de uma figura regular de dimensão  $(q-1)$ . Para uma mistura binária o espaço experimental teria apenas uma dimensão e seria representado por uma reta ( $x_1 + x_2 = 1$ ) e cada ponto desta reta representaria uma mistura diferente. Em um experimento fatorial, em que as variáveis são independentes, o espaço experimental seria um quadrado. Para misturas de três componentes o “simplex” é um triângulo equilátero, formado por um plano diagonal contido em um cubo ao passo que para as mesmas variáveis independentes o espaço experimental seria todos os pontos do cubo. A figura 03 ilustra estas situações.

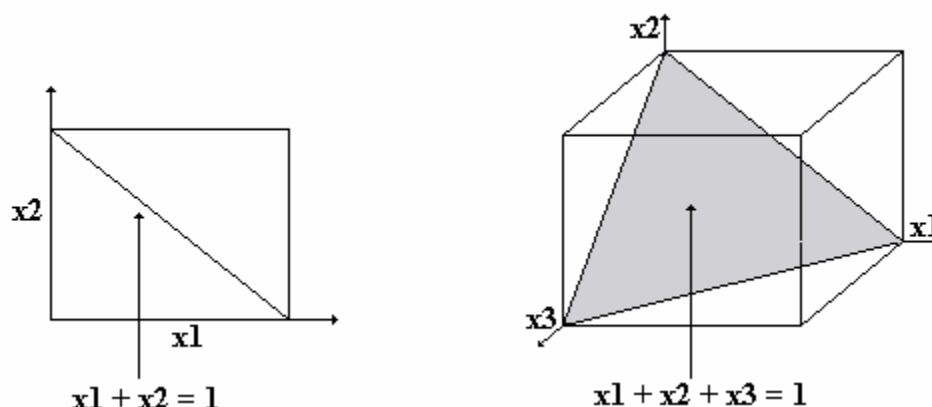


Figura 03 - Ilustração dos espaços experimentais para duas e três variáveis de mistura, inseridos nos espaços experimentais de variáveis independentes.

Para fazer um experimento com misturas é necessário, inicialmente, que seja elaborado um planejamento experimental dentro do espaço experimental citado acima. Os planejamentos experimentais são conjuntos de pontos pré-selecionados dentro do “simplex” resultantes das combinações dos componentes da mistura. Tais planejamentos proporcionam um melhor ajuste dos modelos matemáticos que deverão descrever o comportamento do sistema. Dois tipos de planejamentos mais utilizados são o “Simplex-Lattice” e o “Simplex-Centroid”, ambos proposto por Scheffé [SHEFFÉ, 1963].

O “Simplex-Lattice”, figura 04a, consiste de um arranjo simétrico de pontos referidos como  $\{q,m\}$ , onde  $q$  é o número de componentes da mistura e  $m$  é o grau do polinômio a ser

ajustado. As proporções assumidas por cada componente dá um número de pontos igual a  $(m + 1)$  simetricamente espaçados de 0 até 1.

$$x_i = 0, \frac{1}{m}, \frac{2}{m}, \frac{3}{m}, \dots, 1 \text{ onde } i = 1, 2, 3, \dots, q \quad (2)$$

Utilizando a Equação 2 para obter um planejamento para três componente prevendo o ajuste de um modelo de grau 3, temos um arranjo de dez pontos nos lados, vértices e centro do triângulo representado por:

$$(x_1, x_2, x_3) = (1,0,0); (0,1,0); (0,0,1); (1/3,2/3,0); (1/3,0,2/3); (0,1/3,2/3); (2/3, 1/3, 0); (2/3, 0, 1/3), (0,2/3,1/3); (1/3,1/3,1/3)$$

O total de ensaios no “Simplex-Lattice” é definido pelo número de componentes ( $q$ ) e pelo grau do polinômio ( $m$ ) e pode ser obtido pela equação 3, abaixo:

$$C_m^{q+m-1} = \frac{(q+m-1)!}{m!(q-1)!} \quad (3)$$

O “Simplex-Centroid”, figura 04b, envolve observações consistindo de todos os subconjuntos dos ( $q$ ) componentes, mas somente nas misturas onde esses componentes aparecem em iguais proporções. Neste planejamento um número de  $(2^q - 1)$  observações é utilizado, o que reduz o número de ensaios necessários para fazer um experimento.

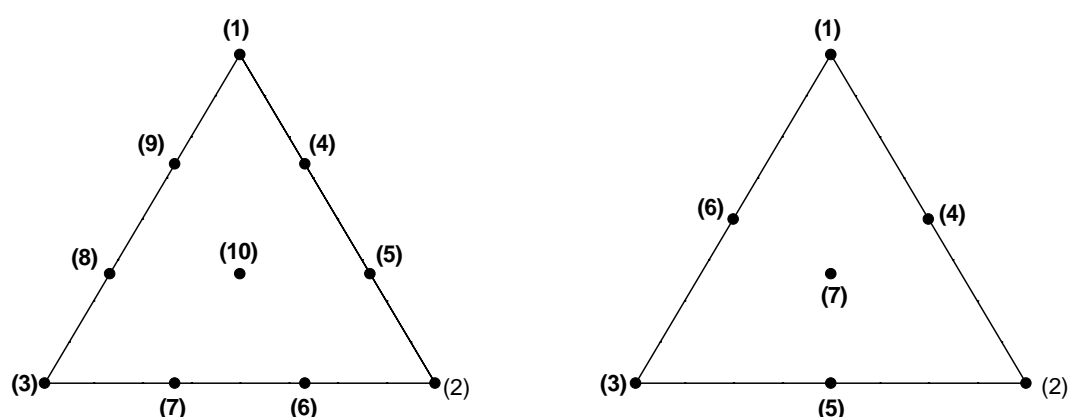


Figura 04 - Ilustração dos Planejamentos: (a) “Simplex-Lattice”, (b) “Simplex-Centroid”

Na prática nem sempre é possível trabalhar com os pontos do “simplex” correspondentes aos componentes puros como é o caso da mistura de água, etanol e metil-isobutil-cetona em que interessa apenas a região de única fase, neste caso a água, a metil-

isobutil-cetona e misturas binárias destes componentes não podem fazer parte do planejamento [EIRAS, 1994]. Quando ocorrem fatos como esse, trabalha-se com pseudocomponentes [CROSIER, 1984], que não são componentes puros, mas uma mistura fixa dos vários componentes. Com isso o experimento fica limitado a uma sub-região do “simplex”, pois as variáveis devem obedecer à desigualdade:

$$0 \geq I_i \geq x_i \geq S_i \geq 1$$

I = limite inferior                      S = limite superior                      i = 1, 2, 3, ..., q

Os pseudocomponentes, aqui representados por  $z_i$ , são gerados a partir dos componentes originais e definidos como se segue:

$$z_i = \frac{x_i - I_i}{1 - L}, \quad L = \sum_{i=1}^q I_i < 1 \quad (4)$$

Se, por exemplo,  $0,20 \leq x_1 \leq 0,80$ ;  $0,10 \leq x_2 \leq 0,70$  e  $0,30 \leq x_3 \leq 0,90$ , então  $L = 0,60$  e,

$$z_1 = \frac{x_1 - 0,20}{0,40}, \quad z_2 = \frac{x_2 - 0,10}{0,40}, \quad z_3 = \frac{x_3 - 0,30}{0,40}$$

A figura 05 ilustra o exemplo mostrando o “simplex” com os componentes e os pseudocomponentes.

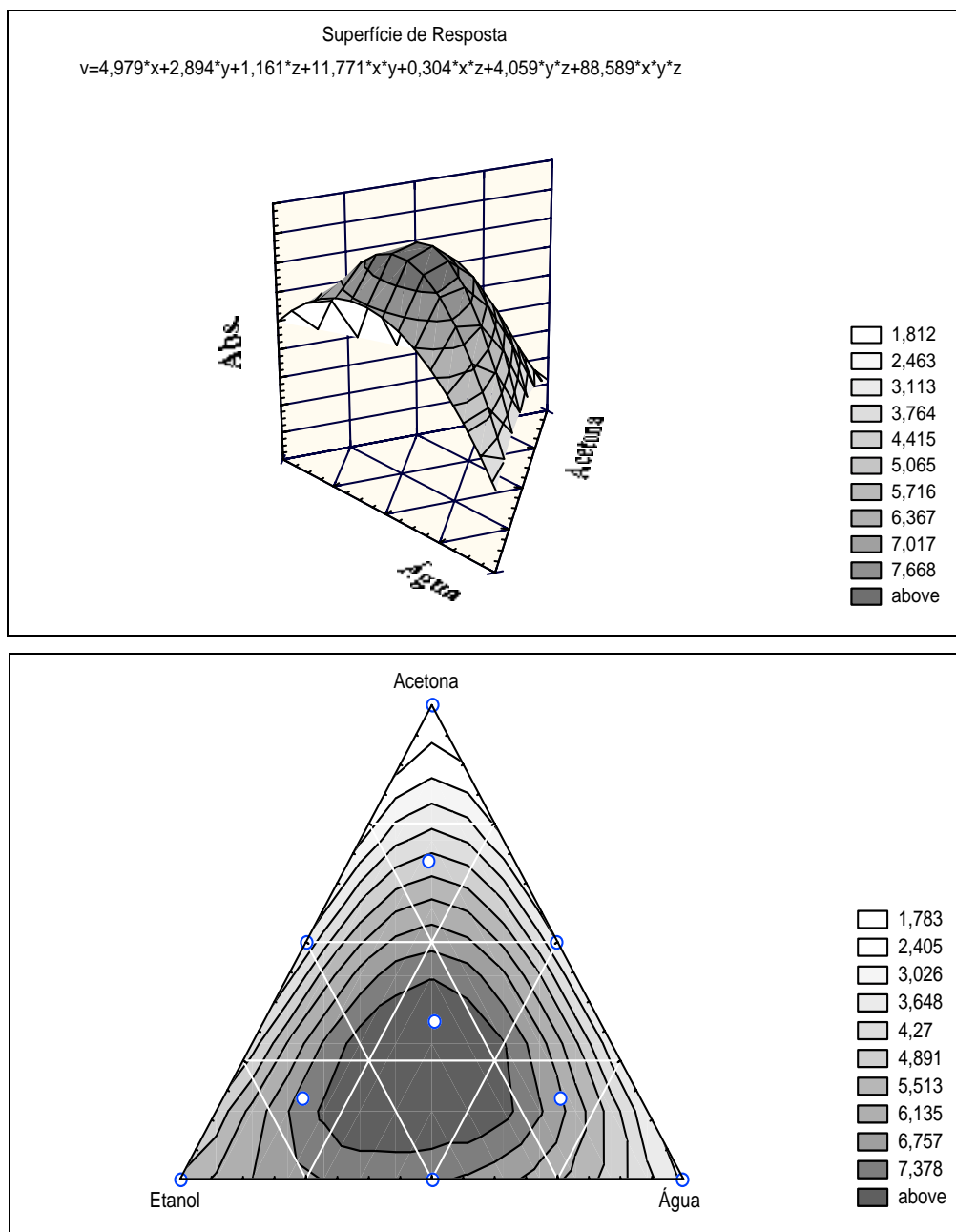


Figura 05 - Gráficos mostrando as estimativas dos valores da resposta em função das proporções dos componentes da mistura. (a) da superfície de resposta em 3D e, (b) projeção da superfície de resposta em 2D.

### Estimativa dos coeficientes do modelo

Quando os valores da resposta são obtidos dos pontos do planejamento experimental, os coeficientes “b” dos modelos podem ser obtidos utilizando o método dos mínimos quadrados, com o auxílio da equação matricial,

$$B = (X^t \cdot X)^{-1} \cdot X^t \cdot Y$$

onde  $Y$  é um vetor coluna de dimensão  $(N \times 1)$  contendo os valores da resposta para cada ensaio. Cada linha da matriz  $X$ , de dimensão  $(N \times p)$ , corresponde a uma mistura e contém a mesma ordem vertical do vetor  $Y$  e  $B$  é um vetor coluna de dimensão  $(p \times 1)$  formado pelos coeficientes do modelo. Sendo  $p$  o numero de parâmetros no modelo.

Cada coeficiente estimado tem um erro associado a ele devido ao planejamento e às repetições. Assumindo-se que os erros são independentes entre si e uniformemente distribuídos, a estimativa das variâncias dos coeficientes pode ser obtida da diagonal principal da matriz das variâncias e covariâncias dos elementos de  $B$  e da variância global das repetições.

$$\text{var}(\mathbf{B}) = (\mathbf{X}^t \cdot \mathbf{X})^{-1} S_p^2 \quad \text{e} \quad S_p^2 = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{u=1}^t (y_{iu} - \bar{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (r_i - 1)}$$

onde:  $n$  = número de conjuntos experimentais

$r$  = repetições

$t$  = nº de repetições dentro de cada conjunto experimental

$S_p^2$  = variância global

Modelos quadrático e cúbico especial, por exemplo, podem ser ajustados aos dados de um planejamento experimental. Para escolher qual deles descreve melhor o experimento são usados testes de significância estatística que são obtidos da análise de variância para cada modelo. A análise de variância fornece informações separadas para cada fonte de variação, sendo elas dadas na forma de somatório e matricial, respectivamente:

“Soma dos Quadrados Total”,  $SQT$ , que fornece a variação total no conjunto de resposta com  $(N - 1)$  graus de liberdade, sendo  $N$  o nº total de ensaios.  $U$  é um vetor de dimensão  $(1 \times N)$ .

$$SQT = \sum_{u=1}^N (y_u - \bar{y})^2 \quad SQT = \mathbf{Y}'\mathbf{Y} - \frac{(\mathbf{U}\mathbf{Y})^2}{N}$$

“Soma dos Quadrados dos Desvios”,  $SQD$ , mostra os desvios entre os valores estimados,  $\hat{y}$ , e os observados,  $y$ , com  $(N - p)$  graus de liberdade, sendo  $(p)$  o nº de coeficientes do modelo.

$$SQD = \sum_{u=1}^N (y_u - \hat{y}_u)^2 \quad SQD = \mathbf{Y}'\mathbf{Y} - \mathbf{B}'\mathbf{X}'\mathbf{Y}$$

“Soma dos Quadrados da Regressão”,  $SQR$ , é a diferença entre as somas de quadrados com  $(p - 1)$  graus de liberdade. Representa a porção da  $SQT$  atribuída à equação da regressão ajustada.

$$SQR = SQT - SDQ = \sum_{u=1}^N (\hat{y}_u - \bar{y})^2 \quad SQD = \mathbf{B}'\mathbf{X}'\mathbf{Y} - \frac{(\mathbf{UY})^2}{N}$$

Para testar a significância da regressão sobre  $x_1, x_2, \dots, x_q$  ao nível  $\alpha$  de probabilidade, usa-se o teste F que é obtido da análise de variância com  $(p - 1)$  e  $(N - p)$  graus de liberdade:

$$F = \frac{SQR / (p - 1)}{SQD / (N - p)}$$

O teste F calculado é então comparado com o F tabelado,  $F_{\text{tab.}} = F_{(p-1, N-p, \alpha)}$ . Se o valor de  $F_{\text{calc.}}$  for maior do que o valor do  $F_{\text{tab.}}$ , então considera-se que a regressão é significativa ao nível  $\alpha$  de probabilidade. Isto significa que pelo menos uma das  $p$  variáveis está influenciando significativamente a resposta, no entanto o teste F da regressão não indica qual ou quais coeficientes são significativos. Neste caso utiliza-se o teste t de STUDENT para testar cada coeficiente, que é definido por:

$$t_{\text{calc.}} = \frac{\hat{b}}{\sqrt{\text{var}(\hat{b})}}$$

associado a  $\sum_{i=1}^n (r_i - 1)$  graus de liberdade. Desta maneira eliminam-se os coeficientes que não são significativos.

Quando ambos modelos quadrático e cúbico especial, por exemplo, forem significativos em um determinado experimento, então usa-se um outro teste F que compara a redução na soma quadrática do desvio por unidade de parâmetros adicionada, com a própria média quadrática do modelo contendo um maior número de parâmetros. Para o caso dos modelos cúbico especial e quadrático, testa-se a hipótese  $H_0: \beta_{123} = 0$ , ou seja, verifica-se se o termo cúbico é estatisticamente igual a zero. O teste F para testar a hipótese de nulidade do modelo é:

$$F_{\text{calc.}} = \frac{[(SQD_{\text{red.}} - SQD_{\text{comp.}}) / d]}{[SQD_{\text{comp.}} / (N - p)]}$$

## Revisão Bibliográfica

$p = n^{\circ}$  de parâmetros do modelo completo.

$d =$  diferença entre  $p$  e o  $n^{\circ}$  de parâmetros do modelo reduzido.

$N = n^{\circ}$  total de ensaios.

$SQD_{red.} =$  soma dos quadrados dos desvios do modelo reduzido.

$SQD_{comp.} =$  soma dos quadrados dos desvios do modelo completo.

A hipótese de nulidade  $H_0$  é rejeitada sempre que o valor de  $F_{calc.}$  exceda o valor do  $F_{tab.}$ , com  $(d$  e  $N-p)$  graus de liberdade, e neste caso o modelo cúbico especial seria escolhido.

Outro parâmetro estatístico usado para avaliar a qualidade do ajuste é o coeficiente de determinação múltiplo,  $R^2$ :

$$R^2 = 1 - \frac{QMD}{QMT} = 1 - \frac{\sum_{u=1}^N (y_u - \hat{y}_u)^2 / (N - p)}{\sum_{u=1}^N (y_u - \bar{y})^2 / (N - 1)}$$

Uma maneira mais segura de avaliar a qualidade do ajuste do modelo, é fazer o teste F para falta de ajuste. Neste caso é necessário fazer alguns ensaios a mais do que aqueles suficientes para estimar os coeficientes do modelo. Estes ensaios são chamados de pontos de verificação e são feitos nas regiões do simplex mais deficientes de pontos, conseqüentemente o número de ensaios do experimento é maior do que o número de parâmetros do modelo, de maneira que a SQD é composta da soma dos quadrados da falta de ajuste (SQFA) e da soma dos quadrados devido às repetições, também chamada de soma dos quadrados do erro puro (SQEP).

$$SQEP = \sum_{l=1}^n \sum_{u=1}^r (y_{lu} - \bar{y}_l)^2 \text{ com } (N - n) \text{ graus de liberdade e } SQFA = SQD - SQEP$$

Com  $(n - p)$  graus de liberdade e o teste da falta de ajuste é:

$$F_{calc.} = \frac{(SQFA).(N - n)}{(SQEP).(n - p)}$$

A hipótese da falta de ajuste é aceita, a um nível  $\alpha$  de probabilidade, quando o valor do  $F_{calc.}$  é maior do que o  $F_{tab.} = F_{(n-p, N-n, \alpha)}$ . Neste caso o modelo não é adequado para descrever o comportamento do sistema.

A análise de variância é, geralmente, dada em uma tabela, a ANOVA.

Tabela 01 – Análise da variância do modelo ajustado.

Fonte de variação	Soma Quadrática	Nº de g. l.	Média Quadrática	Teste F
Regressão	SQR	p - 1	SQR/(p - 1)	QMR/QMD
Desvio	SQD	N - p	SQD/(N - p)	
Falta de Ajuste	SQFA	n - p	SQFA/(N - p)	QMFA/QMEP
Erro Puro	SQEP	N - n	SQEP/(N - n)	
Total	SQT	N - 1		

Na interpretação dos coeficientes do modelo, se a resposta varia linearmente com os componentes da mistura, ou seja, os componentes agem de maneira aditiva, então tem-se apenas o modelo linear e não existe efeito de interação entre os componentes da mistura. Quando existem interações binárias entre os componentes da mistura, o comportamento do sistema é melhor descrito por um modelo quadrático e, neste caso, temos duas situações: (i) se a resposta é maior do que a esperada de um modelo linear, ou seja,  $b_{ij} > 0$ , esta relação não linear é denominada de sinergismo e é uma interação preferível para quem quer aumentar a resposta em função dos componentes; (ii) se  $b_{ij} < 0$ , então a resposta é menor do que a esperada de um modelo linear e tem-se o antagonismo entre as variáveis. O coeficiente  $b_{ijk}$  só aparece quando o sistema é descrito por um modelo cúbico, ou cúbico especial, e também, neste caso, podem ocorrer efeitos antagônicos ou sinérgicos.

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1. ESCOLHA DAS VARIÁVEIS E SUAS CONCENTRAÇÕES**

Para iniciar o estudo da remoção dos cátions de metais pesados por coprecipitação foi necessário, primeiramente, determinar quais seriam as variáveis a serem otimizadas utilizando planejamento experimental para misturas. Sendo assim, definiu-se que os agentes coagulantes normalmente empregados no tratamento convencional de água poderiam fazer parte do planejamento.

Como agentes coagulantes, foram escolhidos os sulfatos de alumínio, de ferro(III) e sulfato de manganês(II), embora o mesmo não seja utilizado no tratamento convencional de água, foi usado por LEE (2002), produzindo bons resultados na remoção de íons de metais pesados. Foi ainda incluído como um dos componentes da mistura um polímero – o polietilenoglicol com massa molar de  $3.500 \text{ g mol}^{-1}$  e forma estrutural  $(\text{OH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH})_n$ .

As concentrações dos componentes na mistura, ou seja, de cada agente coagulante e do polímero foram determinadas por um estudo preliminar univariado obtendo  $0,001 \text{ mol L}^{-1}$  para o  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  e  $\text{MnSO}_4$  e 0,2% m/v para o PEG.

Para que ocorra a precipitação dos agentes coagulantes e, conseqüentemente, a coprecipitação dos metais pesados, é necessário que o pH do meio seja gradativamente elevado. Dentre todos os agentes auxiliares de precipitação disponíveis o escolhido neste estudo foi o hidróxido de cálcio, porém ele não fez parte do planejamento para misturas.

Todas as soluções dos agentes coagulantes, bem como as que continham os metais e o agente auxiliar de precipitação foram preparadas a partir de reagentes de pureza analítica, a partir de pesagens feitas em balança analítica, modelo Libror AEX-200B SHIMADZU, e dissolvidas em água deionizada.

### 3.2. ESTUDO DA SOLUBILIDADE DOS ÍONS $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ E $\text{Pb}^{2+}$

Foram estudadas as precipitações dos metais cádmio(II), cobre(II) e chumbo(II) na forma de seus hidróxidos e também através da coprecipitação utilizando separadamente soluções dos agentes coagulantes:  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  e  $\text{MnSO}_4$ , todas a  $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ . **Este estudo foi feito em temperatura ambiente.**

Para verificar como ocorre a precipitação dos metais em função do pH foram preparados 1.500 mL de uma solução contendo mistura dos três metais onde a concentração inicial de cada um deles era de  $100 \text{ mg L}^{-1}$ . Foram então preparados dezessete béqueres de 50 mL que continham alíquotas de 25 mL desta mistura. Em todos eles foi adicionada por meio de uma bomba peristáltica, modelo MINIPLUS 3 – Gilson, solução saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sob constante agitação usando agitador magnético modelo TECNAL TE - 085. O  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  foi utilizado para elevar em aproximadamente 0,5 unidade o pH da solução de cada béquer. Desta forma, a faixa de pH medida utilizando pHmetro digital, modelo PHD 10 – PROCYON, foi de 2 até 12.

Para o estudo da coprecipitação foram usados 300 mL de cada um dos agentes coagulantes sendo acrescentados separadamente 300 mL da mistura de metais. Assim, foram feitos experimentos da mesma maneira como se procedeu na precipitação. Nas alíquotas de 25 mL a concentração inicial dos metais era aproximadamente  $50 \text{ mg L}^{-1}$  e a concentração do agente coagulante  $0,0005 \text{ mol L}^{-1}$ . Neste estudo, os valores de pH das suspensões foram novamente medidos após 24 horas de repouso.

Em todos os casos foram feitas filtrações utilizando papel de filtro quantitativo de tarja azul. Os sobrenadantes obtidos eram mantidos em frascos de polietileno para posterior análise por espectrofotometria de absorção atômica.

### 3.3. PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS PARA MISTURAS

Estabelecidos os componentes e suas concentrações, experimentos com misturas foram realizados para verificar o comportamento das misturas dos agentes coagulantes em relação a coprecipitação dos cátions metálicos estudados.

Esses ensaios foram feitos em temperatura ambiente, sendo mantido o tempo de reação de cada sistema em torno de 5 minutos e o pH utilizado foi determinado através do estudo da solubilidade dos metais.

#### 3.3.1 PLANEJAMENTO 01

O primeiro experimento constituiu-se de um planejamento experimental para misturas do tipo “Simplex-Centroid”, figura 06, onde a resposta é dada pela concentração de metal pesado remanescente na solução após a coprecipitação. Neste planejamento os componentes da mistura foram os sulfatos de ferro(III), de manganês(II) e de alumínio, todos a 0,001 mol L<sup>-1</sup>. Tal planejamento é apresentado na tabela 02, onde os ensaios 8, 9 e 10 referem-se as misturas usadas para melhorar o ajuste.

Tabela 02 – Planejamento Experimental para Misturas do tipo “Simplex-Centroid”.

ENSAIOS	% Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	% MnSO <sub>4</sub>	% Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Resposta Concentração (mg L <sup>-1</sup> )
1	100	0	0	Y <sub>1</sub>
2	0	100	0	Y <sub>2</sub>
3	0	0	100	Y <sub>3</sub>
4	50	50	0	Y <sub>12</sub>
5	50	0	50	Y <sub>13</sub>
6	0	50	50	Y <sub>23</sub>
7	33.33	33.33	33.33	Y <sub>123</sub>
8	66.67	16.67	16.67	Y <sub>111123</sub>
9	16.67	66.67	16.67	Y <sub>122223</sub>
10	16.67	16.67	66.67	Y <sub>123333</sub>

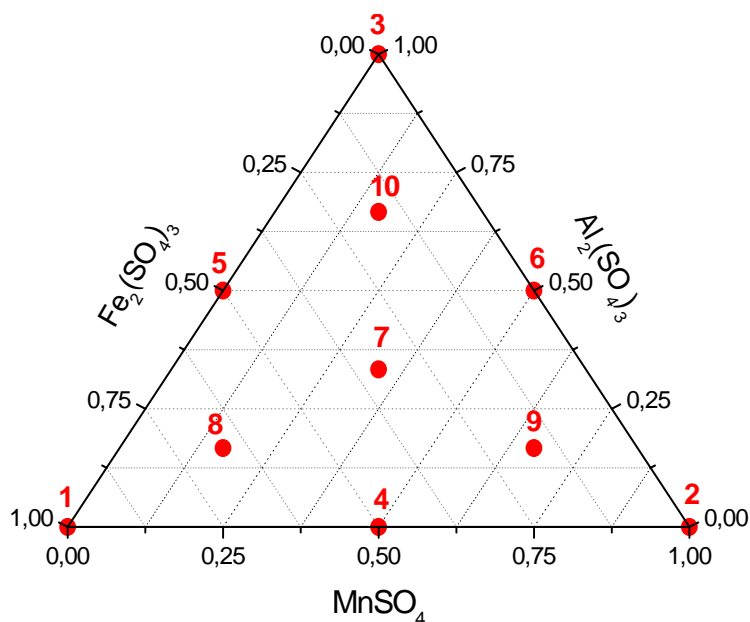


Figura 06 - Pontos estudados na região experimental de acordo com o planejamento 01.

Os componentes da mistura entram no planejamento em proporções volumétricas e quantidades de aproximadamente 120 mL foram previamente preparadas.

Em seguida, foram preparados 500 mL de solução contendo os três metais a  $150 \text{ mg L}^{-1}$ . Terminada esta etapa, foram numerados 20 tubos de ensaio graduados de 50 mL, onde foram colocados por meio de pipeta volumétrica 20 mL da mistura correspondente a cada ensaio e 10 mL da mistura de metais. Os ensaios foram feitos em duplicata.

Posteriormente, foi sorteada aleatoriamente a ordem na qual as reações seriam realizadas. Este procedimento é necessário para garantir que os erros tenham uma distribuição normal.

Foi medido o pH inicial da solução de cada tubo, em seguida, foram adicionadas sob constante agitação 10 gotas de solução saturada de hipoclorito de cálcio comercial que teve como finalidade **ativar e acelerar** a oxidação dos íons de manganês(II) presentes. **Este procedimento foi necessário porque o manganês sob a forma mais oxidada precipita em pH menor o que é interessante quando se trata de remoção de íons metálicos de efluente.**

**Após a adição do hipoclorito foi acrescentada solução de NaOH a  $4 \text{ mol L}^{-1}$  para elevar o pH até 4 saindo da região de forte acidez.** Em seguida, com auxílio de uma bomba peristáltica, foi adicionada solução de hidróxido de cálcio até que o pH atingisse o valor aproximado de 9,0. Depois, foram acrescentadas mais 6 gotas do hipoclorito de cálcio para garantir a total oxidação do manganês(II), sendo novamente medidos os valores de pH dos ensaios.

As soluções foram mantidas em repouso por 24 horas para garantir que todos os íons de metais pesados pudessem ser coprecipitados. Passado este intervalo de tempo, o sobrenadante juntamente com os precipitados formados foram agitados e o pH outra vez avaliado.

Finalmente, o sobrenadante foi separado do precipitado por meio de filtração e os metais analisados na absorção atômica. Desta forma, determinou-se a quantidade de metais remanescentes.

### 3.3.2. PLANEJAMENTO 02

Neste experimento o planejamento experimental para misturas escolhido foi do tipo “Simplex-Lattice”, figura 07. Neste planejamento, apresentado na tabela 03, os componentes da mistura foram o polímero a 0,2%*m/v* e os sulfatos de alumínio e de manganês (II) a 0,001 mol L<sup>-1</sup>. **Os ensaios 11, 12 e 13 referem-se as misturas usadas para melhorar o ajuste.**

Tabela 03 – Planejamento Experimental para Misturas do tipo “Simplex-Lattice”.

ENSAIOS	% PEG	% Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	% MnSO <sub>4</sub>	Resposta
				Concentração (mg L <sup>-1</sup> )
1	100	0	0	Y <sub>1</sub>
2	0	100	0	Y <sub>2</sub>
3	0	0	100	Y <sub>3</sub>
4	66.67	33.33	0	Y <sub>112</sub>
5	33.33	66.67	0	Y <sub>122</sub>
6	0	66.67	33.33	Y <sub>223</sub>
7	0	33.33	66.67	Y <sub>233</sub>
8	33.33	0	66.67	Y <sub>133</sub>
9	66.67	0	33.33	Y <sub>113</sub>
10	33.33	33.33	33.33	Y <sub>123</sub>
11	55.56	22.22	22.22	Y <sub>11112233</sub>
12	22.22	55.56	22.22	Y <sub>11222233</sub>
13	22.22	22.22	55.56	Y <sub>11223333</sub>

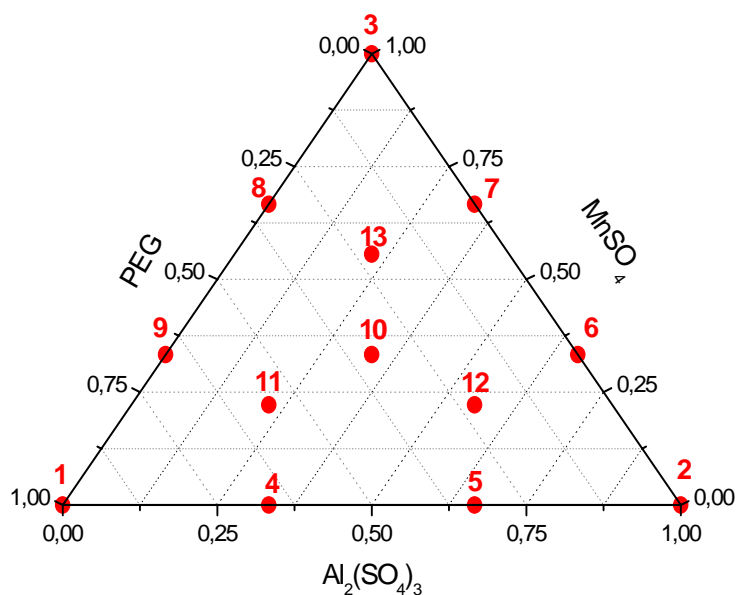


Figura 07 - Pontos do planejamento indicado na tabela 03 dispostos na região experimental.

Os componentes da mistura foram estabelecidos em proporções volumétricas e quantidades de aproximadamente 90 mL de cada ensaio foram previamente preparadas.

Em seguida, foram preparados 500 mL de solução contendo os três metais a  $100 \text{ mg L}^{-1}$ . Posteriormente, foram colocados em tubos 15 mL da mistura correspondente a cada ensaio e 15 mL da solução onde estavam presentes os íons metálicos. Os ensaios foram feitos também em duplicata, por isso foram necessários 26 tubos de ensaio graduados de 50 mL numerados.

Na solução resultante de cada tubo, escolhida aleatoriamente, foi medido o valor do pH inicial. Em seqüência, adicionaram-se 10 gotas de solução saturada de hipoclorito de cálcio comercial sob agitação. Além disso, foi acrescentado volume suficiente da solução de hidróxido de cálcio até que o valor de pH detectado fosse próximo a 9,0 e finalmente mais 6 gotas de hipoclorito de cálcio, onde observou-se a variação no valor **de pH de 0,5 unidade**.

Após o termino das reações procedeu-se do mesmo modo como foi feito no planejamento 01.

### 3.4. DETERMINAÇÃO DOS METAIS EM SOLUÇÃO

As concentrações dos metais pesados foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica em espectrofotômetro Varian – modelo SpectrA A-200.

As leituras foram realizadas aspirando-se as soluções diretamente na chama de acetileno. O comprimento de onda empregado foi escolhido adequadamente para cada íon metálico avaliado. Para o cádmio o comprimento de onda selecionado foi de 228,8 nm, para o cobre 324,7 nm e para o chumbo 217,0 nm. A abertura da fenda usada foi de 0,5 nm.

Outro fator de bastante relevância ao ser utilizado a absorção atômica é a faixa de detecção de cada metal que é bastante variada. No caso do cádmio ela atinge até 3 mg L<sup>-1</sup>, no cobre até 5 mg L<sup>-1</sup> e no chumbo até 20 mg L<sup>-1</sup>. Devido a esta variação foi necessário fazer a diluição dos sobrenadantes obtidos para que a concentração dos metais se adequassem as faixas de determinação.

Foram feitas também as análises de todas as soluções preparadas para averiguar se havia contaminação em relação aos metais estudados.

Os resultados das concentrações das amostras após as reações foram dispostos em arquivos apropriados para serem submetidos a análises estatísticas.

### 3.5. PROCESSAMENTO DOS DADOS

O processamento dos dados foi feito através da ferramenta estatística em ambiente MATLAB ou ainda usando os programas contidos no pacote quimiométrico ARTHUR-85 que operam em ambiente MS-DOS [BARROS NETO, 1996]. Ao utilizar estes programas consegue-se obter equações de regressão que possibilitam ajustar o modelo matemático aos dados experimentais.

Os arquivos contendo os dados adquiridos na absorção atômica foram tratados usando o aplicativo MIXREG que faz parte do pacote ARTHUR-85. Entretanto, antes de iniciar este aplicativo foi preciso gerar arquivos que apresentassem a matriz planejamento empregada nos experimentos e arquivos com as respostas observadas que deviam estar dispostas de forma a corresponderem exatamente com as linhas da matriz planejamento.

Com este aplicativo foi possível escolher o melhor modelo matemático ajustado aos dados de acordo com a significância desejada através da análise da variância fornecida para cada modelo.

Em seguida, foram determinados quais dos coeficientes fornecidos pelo modelo eram significativos utilizando-se o teste t de "STUDENT". Com isso, possibilitou-se definir a equação do modelo onde ocorreu o melhor ajuste, além de estabelecer em quais interações

entre os componentes da mistura ocorreu um melhor resultado. Em geral, estes cálculos foram feitos utilizando o programa MATLAB.

Determinada a equação do modelo onde ocorre um melhor ajuste foi possível construir as curvas de nível correspondente a esta expressão através de outro aplicativo denominado MIXPLOT que também compõe o pacote ARTHUR-85. Com este aplicativo foi possível fazer curvas de nível para modelos de misturas de três componentes, sendo que as informações necessárias deviam ser fornecidas por meio do teclado. Neste caso foi preciso informar os coeficientes do modelo escolhido e quais eram o nível inferior e superior das concentrações de cada um dos componentes usados na mistura. As curvas de nível também foram feitas utilizando o programa STATISTIC que possui uma grande vantagem em comparação com o aplicativo MIXPLOT. Ele fornece gráficos coloridos em duas e três dimensões facilitando extensamente a visualização da região de máxima ou de mínima otimização.

### 3.6. ESTUDO DOS PRECIPITADOS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A caracterização das fases presentes nos precipitados formados nos pontos de otimização foi feita através de difração de Raios-X. Para isso, os precipitados foram preparados de acordo com as proporções das misturas nos pontos otimizados (apresentados no item 4.4) sem a presença dos metais Cd(II), Cu(II) e Pb(II). Este procedimento foi feito utilizando soluções dos sulfatos a  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  e solução de polímero a 1%. Aos 300mL destas misturas foram adicionadas solução de hidróxido de sódio a  $4 \text{ mol L}^{-1}$  até o pH igual a 9,00, além de 9 mL de hipoclorito de cálcio; 6 mL ao iniciar a reação e 3 mL ao finalizá-la.

Posteriormente, foram preparados 1.000 mL da soluções de cada metal a  $100 \text{ mg L}^{-1}$  e 1000 mL da solução de agentes coagulantes nas proporções apropriadas. As misturas resultantes dessas soluções foram tratadas com hidróxido cálcio e também com 30 mL de hipoclorito de cálcio, 20 mL ao iniciar a reação e 10 mL após a adição de  $\text{Ca(OH)}_2$ . O valor de pH atingido na mistura dos agentes coagulantes que tinham íons cádmio foi igual a 9,00. Para a mistura que apresentava íons cobre ou chumbo o pH alcançado foi relativamente menor, em torno de 8,40.

O procedimento adotado foi o mesmo realizado nas reações anteriores, porém neste caso os papéis de filtro, onde estavam os precipitados, foram submetidos a aquecimento a 80°C em estufa por 3 horas.

As amostras obtidas desta maneira foram analisadas utilizando difração de raios-X das amostras pulverizadas. As medidas foram feitas em um difratômetro RIGATZU D-MAX 2A, operando a 40kV e 30mA, equipado com monocromador de cristal curvo de grafite no feixe difratado, usando da radiação de cobalto com  $k_{\alpha 1+2}$  ( $\lambda_{\text{médio}} = 0,17902 \text{ nm}$ ). A varredura foi feita passo a passo com intervalo de incremento de 0,02°, cobrindo uma amplitude de 5 a 50° 2 $\theta$ . O tempo de exposição de cada intervalo foi de 1 segundo para algumas amostras e de 4 segundos para outras.

### 3.7. COLETA E TRATAMENTO DO EFLUENTE

Após o término da etapa de otimização da retirada dos metais, realizada em condições ideais, testou-se a eficiência da metodologia empregada em ambiente natural. Para isso, foi preciso usar um efluente que contivesse pelo menos um dos metais estudados. Neste meio, o nível de complexidade aumenta significativamente uma vez que existe uma diversidade de íons que podem interferir durante a remoção de metais.

O efluente coletado pertence a uma indústria de galvanoplastia localizada no município de Ubá (MG). O efluente foi recolhido diretamente dos tanques em frasco de polietileno. A água residual obtida foi proveniente do cobreamento de pequenas peças, sendo assim, ela é rica em íons de cobre possuindo também alguns metais pesados que foram detectados através de análise por absorção atômica, além de ter uma grande quantidade de íons sulfato.

Este efluente, que tinha um pH inicial de 1,99, foi tratado sem nenhuma modificação com solução de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  a 0,004 mol L<sup>-1</sup>. A concentração de sulfato de alumínio foi elevada devido ao fato da concentração de cobre presente ser 2,5 vezes maior que a soma de todos os metais estudados na etapa de otimização. O tratamento foi feito utilizando 15mL de sulfato de alumínio de pureza analítica com 15 mL de efluente onde foram adicionadas 16 gotas de solução saturada de hipoclorito de cálcio e solução saturada de hidróxido de cálcio até atingir

## *Materiais e Métodos*

pH igual a 8,60. Foi utilizado também sulfato de alumínio comercial para verificar se há diferença significativa entre os dois tipos.

Na água residual, para deixar o sistema mais complexo, foram adicionados íons de cádmio(II) e chumbo(II) da seguinte forma: a 354 mL do efluente foram acrescentados 223 mL de solução de Pb a  $897,5 \text{ mg L}^{-1}$  e 217 mL de solução de cádmio a  $922,5 \text{ mg L}^{-1}$  sendo diluídos ao volume final de 1000mL. Em seguida, o efluente alterado foi tratado com a mistura dos agentes coagulantes de acordo com os resultados da otimização para cada metal e com hidróxido de cálcio até pH próximo a 9,00. As soluções de sulfatos de alumínio e manganês(II) tinham uma concentração de  $0,002 \text{ mol L}^{-1}$  e a solução de polímero foi preparada a 0,2% m/v.

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1. COMPORTAMENTO DOS ÍONS $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ E $\text{Pb}^{2+}$**

A precipitação dos hidróxidos de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  e a coprecipitação de espécies contendo estes metais, ambas em função do pH, foram estudadas na tentativa de avaliar a contribuição da coprecipitação na remoção dos cátions metálicos da solução.

Neste experimento, os cátions em solução, inicialmente ácida, são submetidos a um aumento gradual de pH pela adição de solução de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , na ausência e na presença dos agentes coprecipitantes  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  ou  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  ou  $\text{MnSO}_4$ . As espécies formadas com o aumento do pH podem ser misturas complexas de sais, sais básicos e/ou hidróxidos, mas o que interessa neste estudo é verificar as quantidades de cátions de metais pesados removidas nas diferentes condições de tratamento.

A solubilidade das espécies formadas por  $\text{Cd}(\text{II})$ ,  $\text{Pb}(\text{II})$  e  $\text{Cu}(\text{II})$  em função do pH teve, de uma maneira geral, um comportamento semelhante para todos os metais em todas as condições, ou seja, a concentração dos cátions diminuiu com o aumento do pH, contudo diferenças em relação à quantidade de metais removida em menores valores de pH foram observadas e que foram de muita utilidade para o prosseguimento do trabalho.

É importante que a remoção dos metais ocorra a um pH entre 5 e 9, faixa de pH exigido pelo CONAMA para o lançamento de efluente, para que o descarte final do sobrenadante não cause impacto ambiental aos corpos receptores. Entretanto, na precipitação utilizando somente hidróxido de cálcio a remoção quase completa dos metais ocorreu a pH

acima de 10,5 (fig. 08A), o qual está acima do pH das águas naturais. Em pH igual a 7,40 apenas 22% de Cd, 47% de Cu e 58% de Pb foram retirados, permanecendo na solução quantidades não permitidas pelos órgãos oficiais.

Utilizando-se os agentes coprecipitantes a remoção satisfatória dos metais aconteceu a um pH significativamente menor. No caso do sulfato de alumínio, 90% do chumbo e 99,3% de cobre presentes foram retirados a pH 7 e 95% do cádmio foi eliminado a pH igual a 8,80 (fig. 08B). Ao usar o sulfato de manganês(II) 98,3% de Pb e Cu foram removidos próximo a neutralidade, contudo 94,80% de Cd foi retirado a pH igual 8,70 (fig. 08C). O sulfato de ferro(III) em comparação com os outros dois sulfatos apresentou um pior resultado para o cádmio onde somente 86,52% foram removidos a pH 9 apesar da eliminação de 99,67% de Pb e 97,24% de Cu a pH igual a 7,3 (fig. 08D). Estes dados indicam que o fenômeno de coprecipitação proporciona a retirada dos íons metálicos da solução. Quando foram utilizados os sulfato de ferro(III) e de manganês(II), constatou-se que a remoção dos metais obedeceu a seguinte ordem: Pb>Cu>Cd.

Observou-se que a diminuição da concentração dos metais foi mais acentuada ao utilizar  $MnSO_4$ . Isto pode ter ocorrido devido ao fato dos íons de manganês formarem oxihidróxido que possuem uma forte afinidade de adsorção em relação a metais alcalinos e pesados [LEE, 2002]. Além disso, a formação destes precipitados, que agem como adsorbentes, ocorre em pH mais elevado, sendo assim eles são produzidos mais lentamente. Outro fator que pode ter contribuído para a remoção é a oxidação do  $Mn^{2+}$  a  $Mn^{4+}$  formando o  $MnO_2$ . Neste processo pode ter ocorrido a coprecipitação dos íons metálicos. Já o precipitado de ferro(III) é gerado em pH próximo a 4, ou seja, em valor mais baixo. Desta forma, mesmo aumentando o pH não há íons de ferro(III) disponíveis na solução para formar novas espécies e coprecipitar os íons dos metais pesados, mas pode ocorrer a adsorção dos cátions pelo hidróxido de ferro(III) como o aumento do pH devido ao aparecimento de cargas superficiais negativas, o que pode contribuir para aumentar a remoção de tais íons.

Foi verificado também que ao medir o pH novamente das suspensões após 24 horas houve uma diminuição média no valor do pH em 0,7 unidade. Isto sugere a ocorrência de “pós-precipitação” provavelmente iniciada com a adsorção dos cátions remanescentes pelo precipitado.

De acordo com os resultados pôde-se verificar que a coprecipitação apresenta maior rendimento em relação à precipitação dos metais, além de gerar uma solução cujo pH é mais próximo da neutralidade. Isto justifica o uso de materiais coprecipitantes na remoção de metais de efluentes.

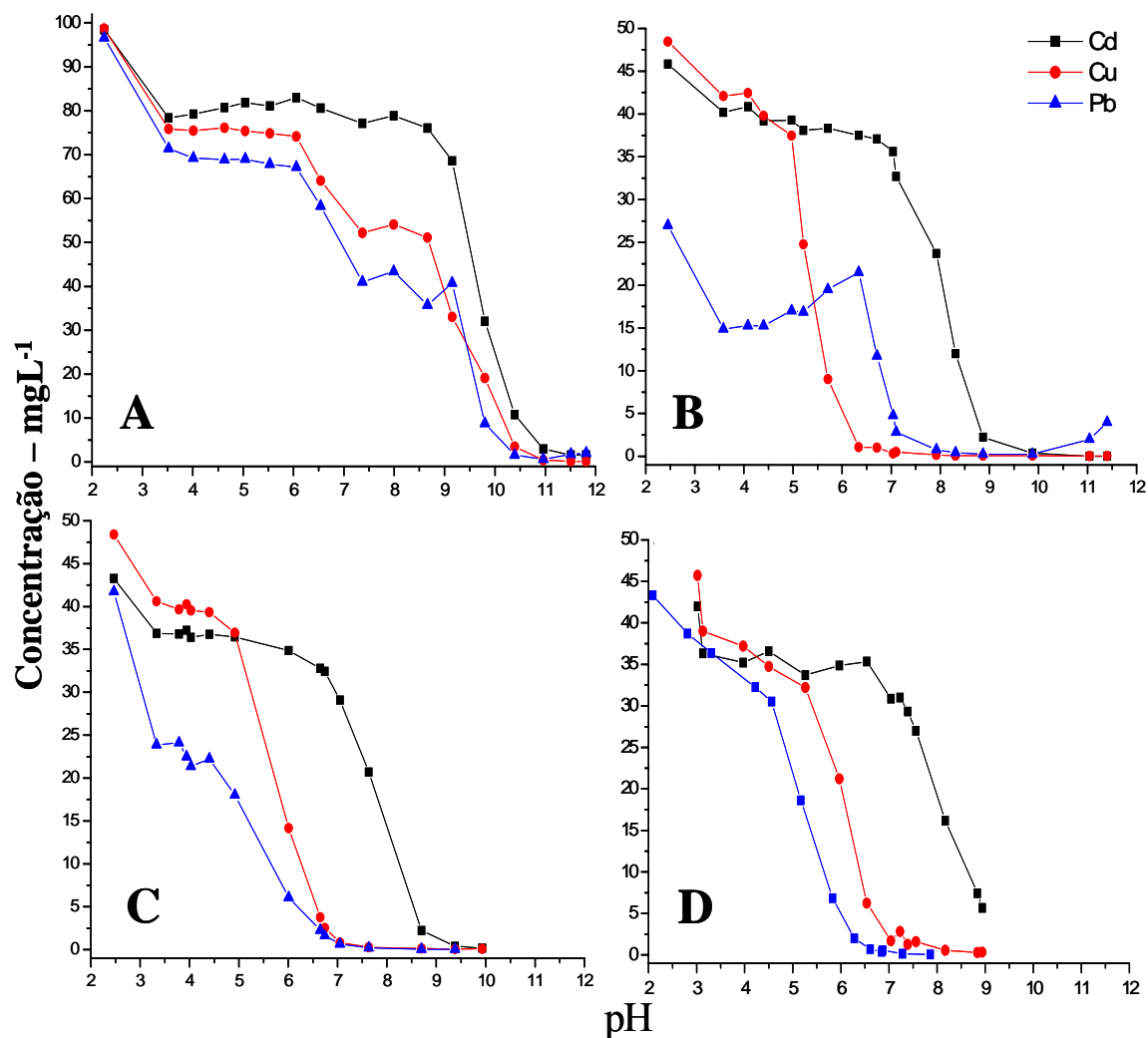


Figura 08 - Comportamento da solubilidade dos metais.

A - precipitação com  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; B - coprecipitação com  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ;  
 C - coprecipitação com  $\text{MnSO}_4$ ; D - coprecipitação com  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .

#### 4.2. EXPERIMENTOS COM MISTURAS

Os valores de pH encontrados no item 4.1 foram utilizados nos experimentos com misturas de agentes coagulantes. A utilização de planejamentos experimentais para misturas permite a verificação dos efeitos das misturas de agentes coagulantes na coprecipitação dos cátions metálicos estudados. O interesse principal é encontrar misturas que sejam melhores

coprecipitantes do que os componentes puros, mas também é importante conhecer o comportamento do conjunto de mistura em todo o espaço experimental por meio de métodos matemáticos estimados.

#### 4.2.1. PLANEJAMENTO 01

Neste planejamento a concentração inicial de cada metal, assim como as suas concentrações em cada ponto do planejamento depois da reação, ambas determinadas por espectrofotometria de absorção atômica, encontram-se na tabela 04.

Tabela 04 – Valores das respostas em cada ponto do planejamento.

Ensaio	Ensaio do Planejamento do tipo “Simplex-Centróid”					
	Cádmio (mg L <sup>-1</sup> )		Cobre(mg L <sup>-1</sup> )		Chumbo(mg L <sup>-1</sup> )	
	conc. inicial	conc. equilíbrio	conc. inicial	conc. equilíbrio	conc. inicial	conc. equilíbrio
01		2,57		0,32		0,07
		2,18		0,37		0,11
02		3,96		0,28		0,16
		3,96		0,29		0,16
03		0,35		0,23		*
		0,23		0,25		*
04		1,86		0,18		0,08
		1,86		0,18		0,08
05	48	1,08	48	0,08	42	0,07
		1,12		0,15		0,13
06		1,01		0,15		*
		0,52		0,15		*
07		1,56		0,32		0,17
		0,43		0,32		0,17
08		2,08		0,25		0,13
		2,08		0,20		0,08
09		2,16		0,26		*
		2,16		0,26		*
10		0,96		0,08		*
		0,81		0,05		*

\* abaixo do limite de detecção.

## Resultados e Discussão

Este conjunto de respostas foi utilizado para ajustar o modelo polinomial cúbico especial de Scheffé, equação (1), usando o método dos mínimos quadrados [SCHEFFÉ, 1958],

$$Y = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3 \quad (1)$$

Este ajuste foi obtido com o auxílio do aplicativo MIXREG [BARROS NETO, 1995] que fornece também a tabela de análise de variância (tabela 05) de cada metal avaliando a qualidade dos ajustes. Os valores do teste F indicam que existem coeficientes significativos ao nível de 95% de confiabilidade no modelo completo para o cádmio, cobre e chumbo. Tais modelos encontram-se na tabela 06 mostrando também o erro padrão de cada estimativa. Entretanto, a análise de variância não especifica qual ou quais coeficientes são mais importantes.

Para analisar a importância de cada coeficiente foi feito o teste t de STUDENT através de cálculos realizados em ambiente MATLAB, onde os coeficientes não significativos ao nível de confiabilidade desejável para os metais estão assinalados.

Tabela 05 – Análise da variância para o ajuste de modelo cúbico especial aplicado às respostas do planejamento do tipo “Simplex-Centroid”.

F. V.	S. Q.			G. L.	S. Q. M.			TESTE F		
	Cd	Cu	Pb		Cd	Cu	Pb	Cd	Cu	Pb
REGR.	19,935	0,0928	0,0509	6	3,3225	0,0155	0,0085			
RES.	1,5341	0,0497	0,0336	13	0,1180	0,0038	0,0026	28,155*	4,041*	3,283*
F. AJ.	0,6758	0,0481	0,0297	3	0,2253	0,016	0,0099			
E. P.	0,8583	0,0016	0,0038	10	0,0858	0,0002	0,0004	2,6246	101,64	25,748
TOTAL	21,469	0,1425	0,0845	19						

\*significativo a um nível  $\alpha = 0,05$

	Cd	Cu	Pb
% de Variância Explicada	92,85	65,10	60,24
% máxima de Variância Explicada	96,00	98,89	95,44

Os valores da tabela 06 indicam que os coeficientes dos modelos foram estimados com alto grau de significância, isto mostra que eles descrevem o comportamento dos sistemas de misturas estudados com boa precisão.

Neste caso o próximo passo é a interpretação dos coeficientes dos modelos. O que se deseja é minimizar a resposta, sendo assim é importante que o coeficiente tenha o menor valor relativo possível para que o componente (reagente) representado por ele contribua o mínimo possível na resposta, visto que tal resposta é a concentração do metal que permanece em solução. **Para tal propósito, procura-se misturas que produzam efeitos antagônicos, ou seja, misturas que possuam valores de resposta menor comparando-se com a resposta do componente puro.**

Tabela 06 – Coeficientes dos modelos estimados para cada metal no planejamento “Simplex-Centróid”.

COEFICIENTES DO MODELO DE SCHEFFÉ							
METAIS	b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>	b <sub>3</sub>	b <sub>12</sub>	b <sub>13</sub>	b <sub>23</sub>	b <sub>123</sub>
Cd	2,458 (± 0,23)	3,952 (± 0,23)	0,335 <sup>a</sup> (±0,23)	- 5,092 (± 1,18)	-0,665 <sup>a</sup> (±1,18)	- 5,377 (± 1,18)	8,800 <sup>a</sup> (±7,79)
Cu <sup>b</sup>	0,351 (±0,04)	0,301 (±0,04)	0,217 (±0,04)	-0,504 (±0,21)	-0,649 (±0,21)	-0,519 (±0,21)	4,386 (±1,40)
Pb	0,096 (± 0,03)	0,140 (± 0,03)	-0,008 <sup>c</sup> (±0,03)	-0,209 <sup>c</sup> (±0,18)	0,216 (± 0,18)	- 0,376 (± 0,18)	1,848 (± 1,16)

<sup>a</sup> não significativo a  $\alpha = 0,002$

<sup>b</sup> significativo a  $\alpha = 0,001$

<sup>c</sup> não significativo a  $\alpha = 0,01$

X<sub>1</sub>= Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

X<sub>2</sub>= MnSO<sub>4</sub>

X<sub>3</sub>= Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

X<sub>1</sub>X<sub>2</sub>= interação binária entre Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> e MnSO<sub>4</sub>

X<sub>1</sub>X<sub>3</sub>= interação binária entre Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> e Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

X<sub>2</sub>X<sub>3</sub>= interação binária entre MnSO<sub>4</sub> e Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

X<sub>1</sub>X<sub>2</sub>X<sub>3</sub>= interação entre os três componentes da mistura

Especificamente, ao se considerar o cádmio nota-se que os coeficientes que indicam maior remoção de metais são os que representam as misturas binárias entre os componentes sulfato de ferro(III) e sulfato de manganês(II) e sulfato de alumínio e sulfato de manganês(II). Já o efeito de interação entre os três componentes da mistura não indica que houve aumento de remoção utilizando misturas ternárias.

Foi observado que o uso de sulfato de manganês(II) puro ou em uma maior proporção na mistura dificultou a remoção de cádmio da solução. Estes comportamentos podem ser melhores examinados através da superfície de resposta.

A superfície de resposta para o cádmio (fig. 09) mostra que a maior remoção, ou seja, onde ficou uma menor quantidade do metal no sobrenadante aconteceu quando foi utilizado somente  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  ou ainda uma mistura de 70% do mesmo com 30% de  $\text{MnSO}_4$ .

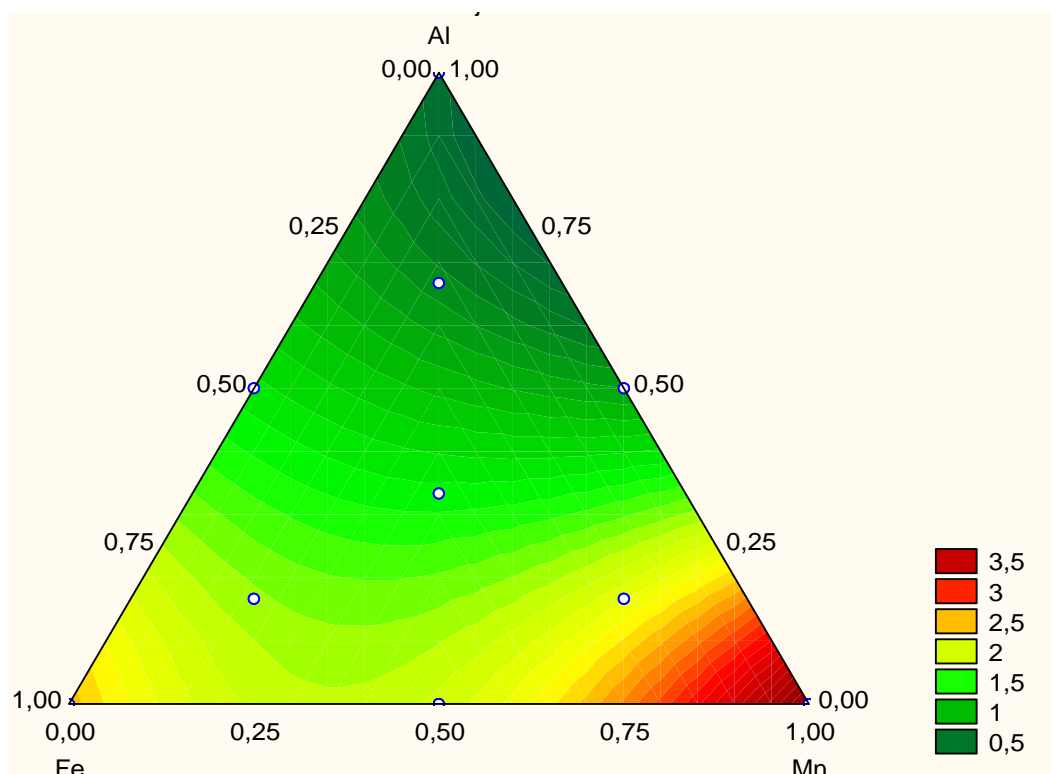


Figura 09 – Gráfico que representa a projeção da superfície de resposta em 2D mostrando as estimativas dos valores da resposta para o cádmio em função dos componentes da mistura.

Na região da figura 09 que representa uma menor quantidade de cádmio, cerca de 98,96% do metal foi retirada, apesar da concentração final de  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  ainda não estar de acordo com legislação vigente que exige que o teor máximo para o descarte de águas residuais seja de  $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ .

Para o cobre (fig. 10) todos os coeficientes foram significativos ao nível de 99,9% de confiabilidade. Neste caso foi necessário analisar os menores coeficientes, que são os mais importantes. Desta forma, os componentes da mistura que proporcionam maior remoção dos

metais são representados no modelo pelas interações binárias, as mesmas apresentam efeitos antagônicos.

O efeito de sinergismo [JACQUES, 1991], que aparece quando as misturas geram valores de resposta maior que a média dos componentes puros, é observado nas misturas ternárias dificultando a remoção do cobre.

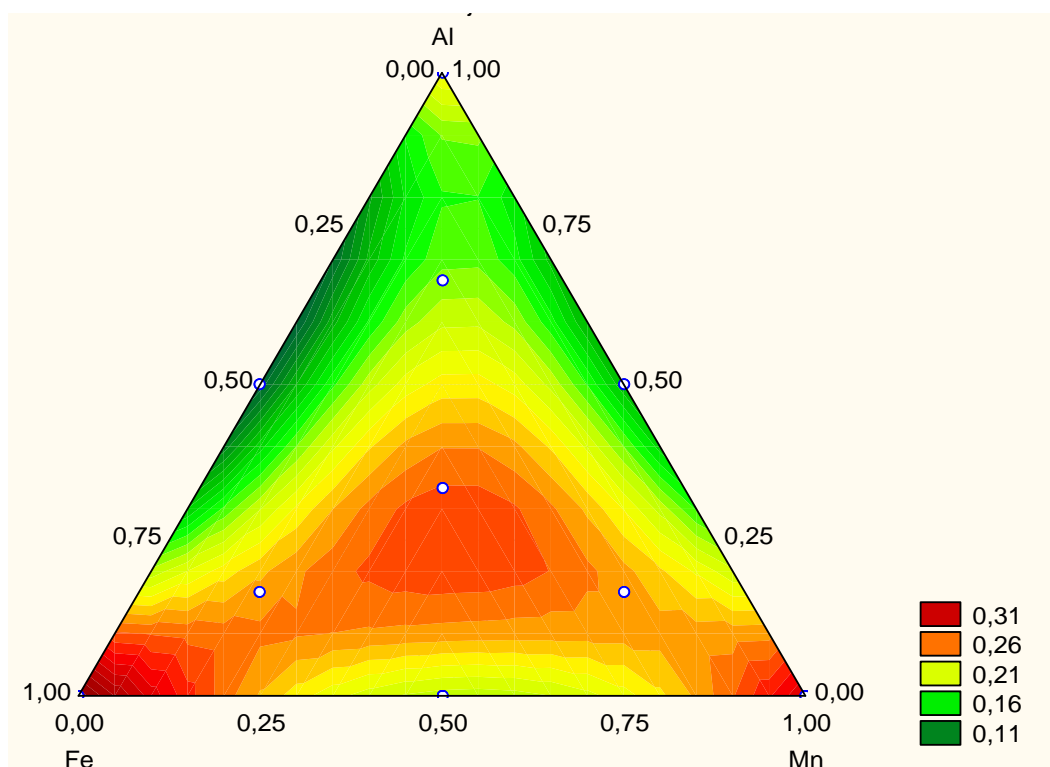


Figura 10 – Gráfico que representa a projeção da superfície de resposta em 2D mostrando as estimativas dos valores da resposta para o cobre em função dos componentes da mistura.

A figura 10 mostra que uma menor quantidade de cobre permaneceu na solução quando foram empregadas misturas de 60% de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  com 40% de  $\text{MnSO}_4$  ou com 40% de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  e ainda a mistura de 40% de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  com 60% de  $\text{MnSO}_4$ . Utilizando tais misturas observa-se que aproximadamente 99,77% do metal foi removido com sucesso, sendo a concentração final de cobre nestas misturas de  $0,11 \text{ mg L}^{-1}$  atingindo níveis abaixo do estabelecido pelo CONAMA que exige que a quantidade máxima em águas residuais seja de  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ . Esta concentração também é inferior a exigida para a água destinada ao consumo humano.

Em relação ao chumbo (fig. 11) coeficiente que indica maior remoção foi o que representa a interação binária entre o sulfato de alumínio e o sulfato de manganês(II). Isto

pode ser observado por meio dos coeficientes do modelo (tabela 06) onde o coeficientes  $b_{23}$  tem valor negativo proporcionando um efeito antagônico entre as variáveis.

Foi verificado que maiores proporções do sulfato de manganês(II), bem como a mistura entre os três componentes prejudica a eliminação do chumbo. Isto pode ser verificado pela superfície de resposta obtida para o referido metal (fig. 11).

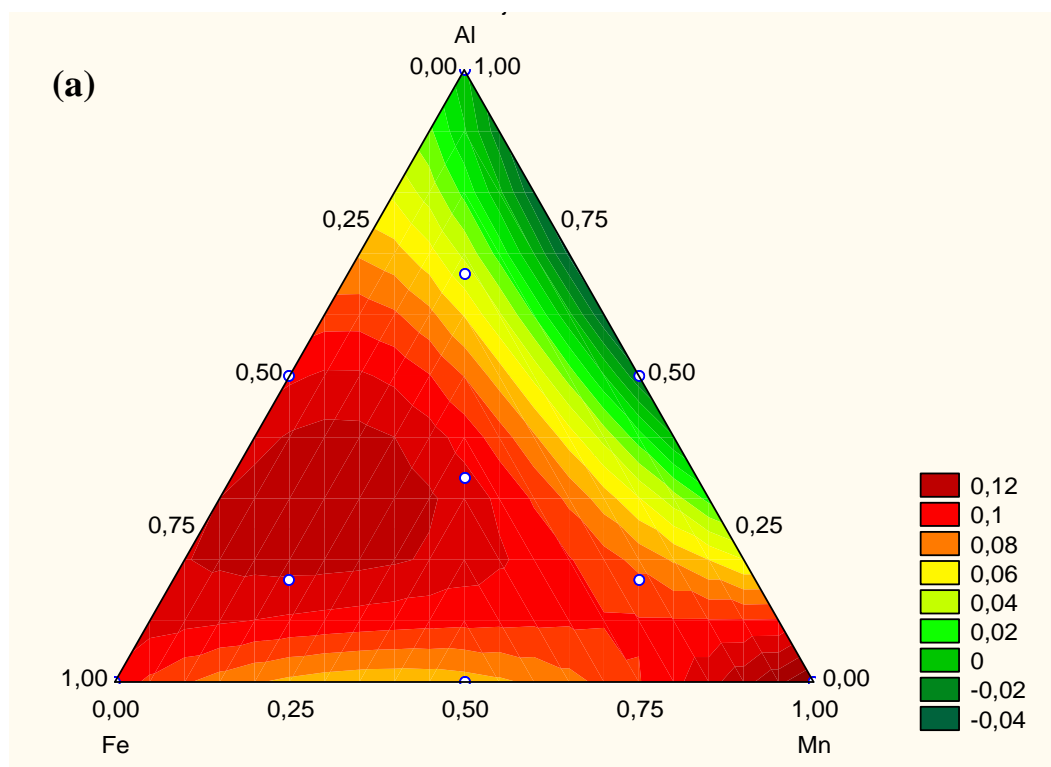


Figura 11 – Gráfico que representa a projeção da superfície de resposta em 2D mostrando as estimativas dos valores da resposta para o chumbo em função dos componentes da mistura.

Maiores remoções de chumbo foram obtidas quando foi usada mistura de 70% de  $Al_2(SO_4)_3$  com 30% de  $MnSO_4$ . Neste ponto todo o chumbo foi eliminado com êxito. Desta maneira, foi alcançado o limite estipulado pela legislação em vigor para águas residual e potável.

Com estes dados conclui-se que para tratar um efluente que contenha os metais cádmio, cobre e chumbo, utilizando uma mistura de sulfatos pode-se empregar uma mistura de 70% de  $Al_2(SO_4)_3$  com 30% de  $MnSO_4$ .

4.2.2. PLANEJAMENTO 02

Neste experimento foi utilizado um outro planejamento, o “*Simplex-Lattice*” (3,3), [CORNELL, 1990], contendo três pontos de verificação com objetivo de verificar uma possível melhora no ajuste dos modelos devido ao maior número de observações e à disposição dos pontos no simplex. De acordo com os relatos na literatura a falta de ajuste está relacionada mais com o planejamento utilizado e com a maneira pela qual o experimento é conduzido do que com o sistema estudado [CROSIER, 1984, 1986, BRUNS et al., 1996].

Os agentes coagulantes utilizados nestas misturas são soluções de  $Al_2(SO_4)_3$  a  $0,001\text{mol L}^{-1}$ ,  $MnSO_4$  a  $0,001\text{ mol L}^{-1}$  e o polietilenoglicol a  $0,2\%m/v$ .

A tabela 07 mostra as concentrações dos cátions metálicos após a coprecipitação correspondente a cada mistura dos agentes coagulantes.

Tabela 07 – Valores das respostas das duplicatas em cada ponto do planejamento.

Ensaio	Ensaio do Planejamento do tipo “Simplex-Lattice”					
	Cádmio ( $\text{mg L}^{-1}$ )		Cobre( $\text{mg L}^{-1}$ )		Chumbo( $\text{mg L}^{-1}$ )	
	conc. inicial	conc. equilíbrio	conc. inicial	conc. equilíbrio	conc. inicial	conc. equilíbrio
01		6,40		0,79		0,17
		7,44		0,79		0,73
02		1,87		0,10		0,11
		2,51		0,15		0,13
03		5,54		0,09		0,15
		4,93		0,06		0,13
04		8,98		0,44		0,13
		8,41		0,44		0,28
05		5,59		0,18		0,12
		5,78		0,20		0,07
06		2,13		0,06		0,02
		1,50		0,07		0,04
07	52	5,46	48	0,08	44	0,03
		5,46		0,12		0,05
08		5,54		0,05		0,03
		4,61		0,10		0,05

09	6,61	0,06	0,09
	6,61	0,03	0,03
10	3,06	0,04	0,04
	4,55	0,07	0,03
11	4,86	0,18	0,06
	5,14	0,18	0,12
12	2,35	0,07	0,06
	2,80	0,10	0,04
13	3,55	0,05	0,03
	4,86	0,12	0,03

O modelo cúbico especial foi o que melhor ajustou aos dados experimentais para as três espécies metálicas estudadas. A análise de variância da regressão é apresentada na tabela 08, embora exista uma certa falta de ajuste para o Cd(II) e o Cu(II), a regressão é significativa a um nível  $\alpha$  de 0,05 avaliada pelo teste F, o que evidencia a existência de pelo menos um coeficiente significativo no modelo. Os coeficientes das equações de regressão estão dispostos na tabela 09, tais equações descrevem o comportamento das misturas em relação a coprecipitação de cada metal de acordo com o nível de significância de cada coeficiente.

Tabela 08 – Análise da variância para o ajuste de modelo cúbico especial aplicado às Respostas do planejamento do tipo “Simplex-Lattice”.

F. V.	S. Q.			G. L.	S. Q. M			TESTE F		
	Cd	Cu	Pb		Cd	Cu	Pb	Cd	Cu	Pb
REGR.	82,002	0,995	0,3139	6	13,667	0,1659	0,0523			
RES.	14,712	0,086	0,1811	19	0,7743	0,0046	0,0095	17,65*	36,29*	5,486*
F. AJ.	10,875	0,078	0,007	6	1,8126	0,0131	0,0012			
E. P.	3,837	0,008	0,1742	13	0,2952	0,0007	0,0134	6,141	20,06	0,0867
TOTAL	16,714	1,082	0,495	25						

\*significativo a um nível  $\alpha = 0,05$

	Cd	Cu	Pb
% de Variância Explicada	84,79	91,98	63,41
% máxima de Variância Explicada	96,03	99,22	64,82

## Resultados e Discussão

Os modelos foram ajustados aos valores de concentração de cada metal que permaneceram em solução, neste caso aqueles coeficientes que apresentam menores valores mostram que as variáveis (agentes coagulantes) associadas a eles contribuem mais na remoção dos metais em solução.

É importante observar todos os efeitos antagônicos [JACQUES, 1991] entre as variáveis para verificar se misturas dos componentes representados por tais variáveis podem remover mais metais do que os componentes puros.

Tabela 09 – Coeficientes significativos para cada metal no planejamento “Simplex-Lattice”.

COEFICIENTES DO MODELO DE SCHEFFÉ							
METAIS	b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>	b <sub>3</sub>	b <sub>12</sub>	b <sub>13</sub>	b <sub>23</sub>	b <sub>123</sub>
Cd	7,266 (± 0,59)	1,512 (± 0,59)	5,559 (± 0,59)	12,055 (± 2,76)	-2,111 <sup>a</sup> (± 2,76)	0,389 <sup>a</sup> (± 2,76)	- 64,110 (± 16,13)
Cu	0,754 (± 0,045)	0,111 (± 0,045)	0,129 (± 0,045)	- 0,564 (± 0,21)	- 1,684 (± 0,21)	-0,129 <sup>b</sup> (± 0,21)	0,302 <sup>b</sup> (± 1,24)
Pb	0,436 (± 0,065)	0,120 <sup>c</sup> (± 0,065)	0,154 (± 0,065)	-0,584 <sup>c</sup> (± 0,305)	-1,104 (± 0,305)	-0,448 <sup>c</sup> (± 0,305)	1,063 <sup>c</sup> (± 1,79)

<sup>a</sup> não significativo a  $\alpha = 0,01$

<sup>b</sup> não significativo a  $\alpha = 0,001$

<sup>c</sup> não significativo a  $\alpha = 0,1$

X<sub>1</sub>= PEG

X<sub>2</sub>= Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

X<sub>3</sub>= MnSO<sub>4</sub>

X<sub>1</sub>X<sub>2</sub>= interação binária entre PEG e Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

X<sub>1</sub>X<sub>3</sub>= interação binária entre PEG e MnSO<sub>4</sub>

X<sub>2</sub>X<sub>3</sub>= interação binária entre Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> e MnSO<sub>4</sub>

X<sub>1</sub>X<sub>2</sub>X<sub>3</sub>= interação entre os três componentes da mistura

No caso do cádmio, ao se utilizar misturas ternárias e sulfato de alumínio, proporcionam uma melhor remoção do metal devido a efeitos antagônicos. Além disto, foi observado que o uso do polímero ou do sulfato de manganês(II) puros diminuem a remoção. Estas tendências são constadas pelas análises das superfícies de respostas.

A superfície de resposta para o cádmio (fig. 12) confirma as observações descritas ao se analisar os coeficientes do modelo aplicado. A maior remoção do metal foi alcançada ao se empregar somente Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ou misturas ternárias contendo maiores proporções de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> e menores proporções de PEG, mantendo o MnSO<sub>4</sub> em proporções não maiores que 30%.

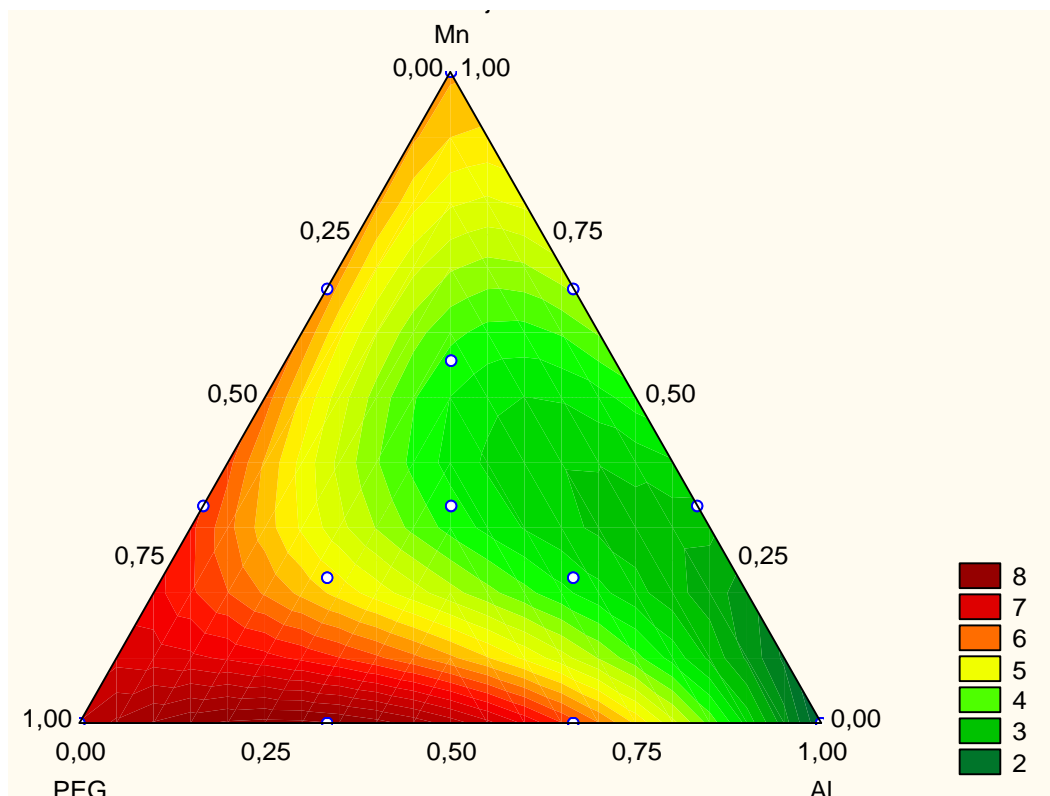


Figura 12 – Gráfico que representa a projeção da superfície de resposta em 2D mostrando as estimativas dos valores da resposta para o Cd(II) em função dos componentes da mistura.

As misturas dos agentes coagulantes que produzem melhores respostas removeram 96,50% do cádmio presente, porém a concentração que ainda permaneceu em solução foi de 2 mg L<sup>-1</sup> um valor superior do que aquele permitido pela legislação vigente.

Para o experimento envolvendo o cobre(II) observa-se que existe um efeito antagônico entre as variáveis X<sub>1</sub> e X<sub>3</sub>, ou seja, misturas contendo os agentes coagulantes PEG e MnSO<sub>4</sub> produzem as melhores respostas. Este efeito antagônico pronunciado pode ser verificado na tabela 07 onde observa-se que a resposta média entre os ensaios 1 e 3, que correspondem aos componentes puros PEG e MnSO<sub>4</sub>, é maior do que as respostas nos pontos 8 e 9 que correspondem as misturas dos componentes citados.

Pela análise gráfica, figura 13, pode-se observar que misturas binárias de MnSO<sub>4</sub> e PEG produzem as melhores respostas.

De maneira geral, as misturas que produzem as melhores respostas são aquelas contidas na região de formato triangular (fig. 13) cujos vértices são: (20%, 0%, 80%), (25%, 10%, 65%), (45%, 0%, 55%) de PEG, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, e MnSO<sub>4</sub>, respectivamente.

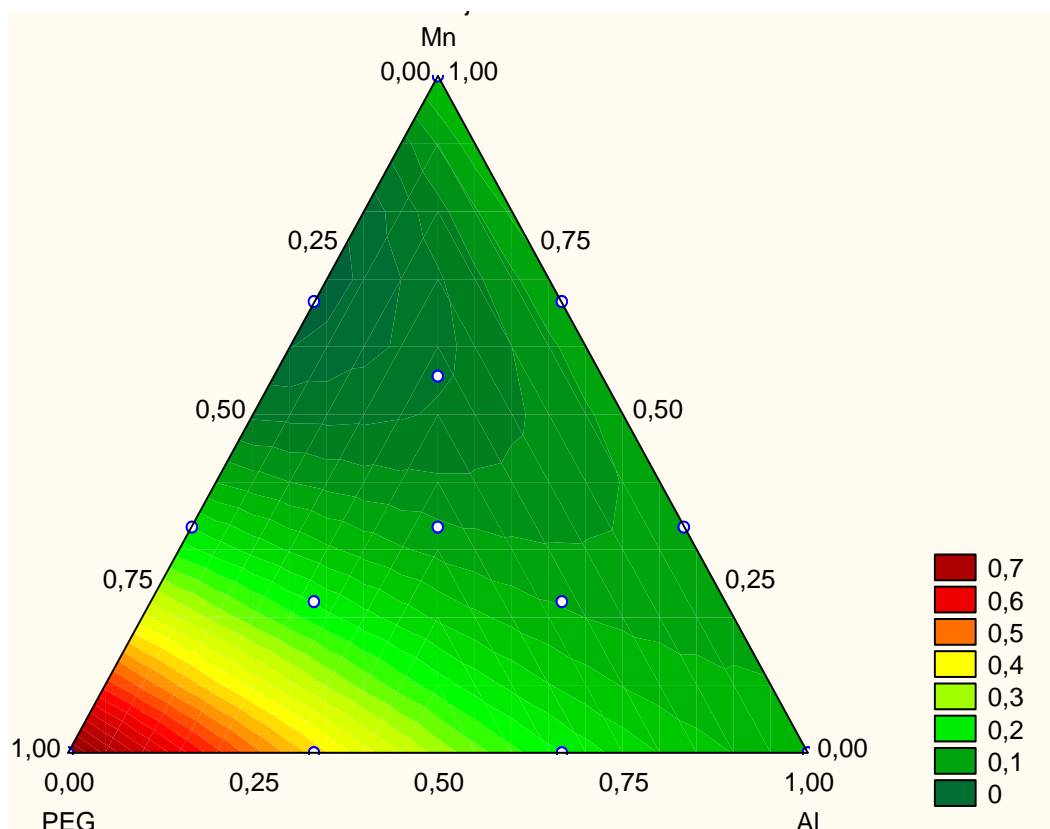


Figura 13 – Gráfico que representa a projeção da superfície de resposta em 2D mostrando as estimativas dos valores da resposta para o Cu(II) em função dos componentes da mistura

Nesta região todo o metal foi removido, sendo assim concentração final atingindo os parâmetros exigidos pela legislação para águas residual e para consumo humano. Este resultado foi um pouco melhor em comparação com o alcançado pelo planejamento 01, isto pode ser explicado pelo uso do polímero no lugar do sulfato de ferro(III). É importante ressaltar que, independente da proporção da mistura, a concentração de cobre presente no sobrenadante consegue estar dentro dos limites permitidos pelo CONAMA[BRASIL, 1986].

Em relação ao comportamento das misturas na coprecipitação do Pb(II) verifica-se que a equação da regressão na tabela 09 apresenta efeitos antagônicos para a interações binária entre o polímero e o sulfato de manganês(II). Já o efeito de terceira ordem não é significativo, ou seja, o valor da resposta no ponto central constitui uma média das respostas dos pontos mais próximos que são misturas binárias que tem valores baixos de concentração do metal, daí tem-se também baixas concentrações no ponto central. Isto pode ser confirmado na tabela 07.

Desta maneira pode-se afirmar que misturas binárias e ternárias proporcionam melhores respostas. De modo geral, todas as misturas limitadas pelos vértices (70%, 0%,

30%), (50%, 0%, 50%), (0%, 45%, 55%) e (0%, 60%, 40%) de PEG,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  e  $\text{MnSO}_4$ , respectivamente, removem maiores quantitativas de chumbo da solução.

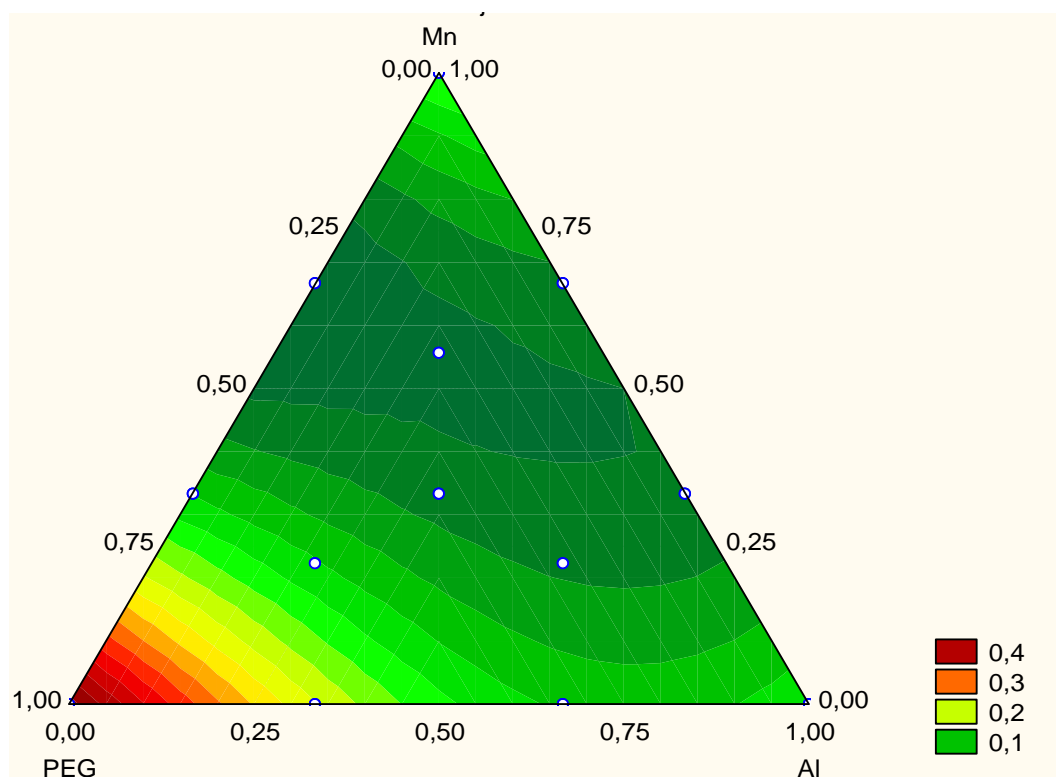


Figura 14 – Gráfico que representa a projeção da superfície de resposta em 2D mostrando as estimativas dos valores da resposta para o Pb(II) em função dos componentes da mistura.

Nestes pontos 99,75% do chumbo foi eliminado com êxito sendo a concentração correspondente de  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  ficando abaixo do padrão de lançamento para águas residuais que é de  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  e chegando próximo ao valor permitido para água de abastecimento doméstico que é de  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$  segundo a Resolução CONAMA 20 [BRASIL,1986].

### 4.3. RAIOS-X DOS PRECIPITADOS

Dentre os diversos pontos de otimização para cada metal obtidos nos planejamentos apresentados no item anterior, foram escolhidos alguns para serem usados na geração de precipitados. Os pontos propostos estão descritos na tabela 10, aqueles marcados com asterisco também foram formados com a ausência dos metais. Este procedimento foi feito para averiguar as alterações sofridas na estrutura cristalina dos precipitados quando estava presente ou cádmio, ou cobre ou chumbo.

Tabela 10 – Proporções dos agentes coagulantes usados na formação dos precipitados.

Ponto	Metal	Porcentagem		
		Polímero	$Al_2(SO_4)_3$	$MnSO_4$
<b>CdP1*</b>	Cádmio	–	100	–
<b>CdP2*</b>	Cádmio	–	70	30
<b>CuP1</b>	Cobre	30	–	70
<b>CuP2*</b>	Cobre	–	60	40
<b>PbP1</b>	Chumbo	–	70	30
<b>PbP2*</b>	Chumbo	–	50	50
<b>PbP3*</b>	Chumbo	24	30	46
<b>PbP4</b>	Chumbo	40	–	60

\* Precipitado formado sem os íons Cd(II), Cu(II) e Pb(II).

Os resultados dos difratogramas estão dispostos nas figuras a seguir. Nestas figuras estão unidos os difratogramas dos precipitados formados sem e com o metal. Desta maneira torna-se mais fácil identificar os picos referentes as fases formadas e as modificações sofridas pelos mesmos pela presença do metal.

O material sólido cristalino se caracteriza por uma distribuição ordenada de seus átomos ou moléculas que forma o retículo cristalino. Esta distribuição atômica interna dá origem a diferentes distâncias entre as diversas famílias de planos atômicos dentro da estrutura cristalina. Os diversos tipos de precipitados formados pela insolubilização de reagentes variados podem manifestar esse tipo de estrutura ordenada que, por sua vez, pode ser detectada pela difração de raios-X na forma de reflexões ou picos característicos.

Ao se utilizar o sulfato de alumínio puro (figura 15a) o precipitado formado apresentou uma série de reflexões que indicam uma boa cristalinidade da(s) fase(s) formada(s) como pode ser observado pelo pequeno alargamento de quase todas as linhas. A presença do metal cádmio na mistura (figura 15b) propiciou a formação de um precipitado com reflexões completamente diferentes das obtidas com o sulfato de alumínio puro. Isto sugere que o elemento cádmio efetivamente entrou na estrutura cristalina da nova fase formada, traduzida pela mudança das distâncias interplanares características desta nova fase. A cristalinidade do precipitado é muito boa como pode ainda ser observado pelas larguras dos picos.

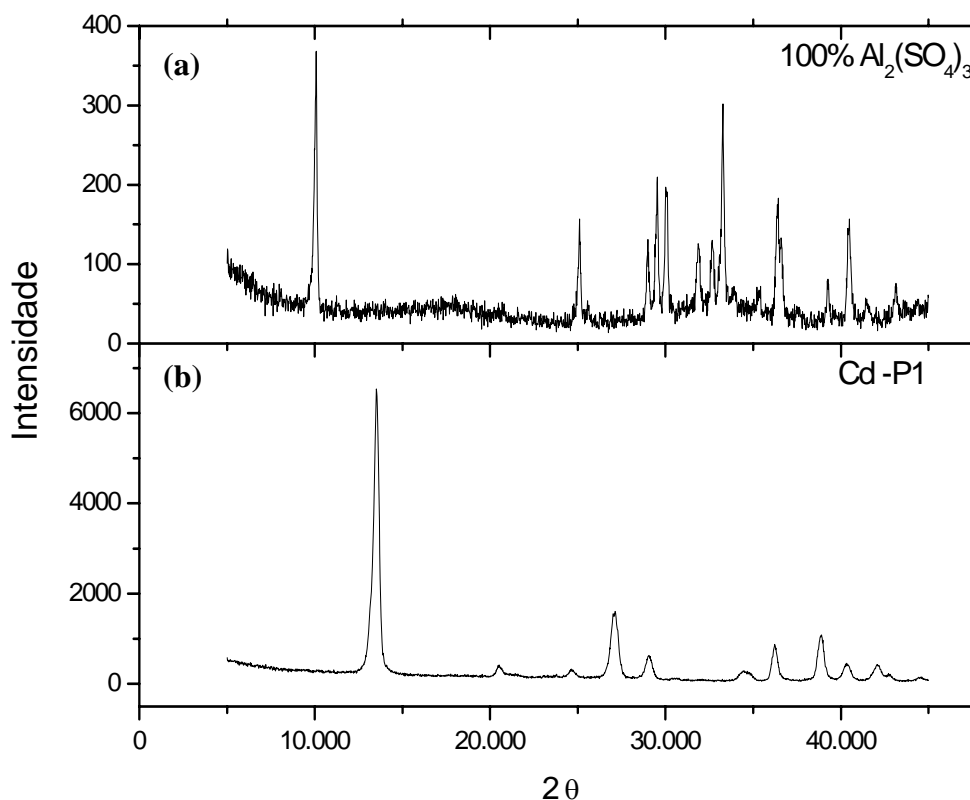


Figura 15– Difractogramas de raios-X dos pós dos precipitados formados com 100% de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . (a) sem metal, (b) com cádmio.

À medida que se misturou o sulfato de manganês(II) com o sulfato de alumínio (figura 16a) duas fases diferentes apareceram no precipitado formado, conforme se observa pelas reflexões já vistas anteriormente acrescidas de novas. Nota-se que as reflexões apresentaram, em geral, maior largura dos picos, demonstrando uma menor cristalinidade destas novas fases.

A utilização do sulfato de alumínio e do sulfato de manganês(II) na proporção 70:30 e em presença do cádmio (figura 16b), possibilitou a formação de um precipitado de

composição semelhante à da mesma fase formada anteriormente (figura 15b), como observado pela presença das mesmas reflexões. O mesmo precipitado apresentou diferentes reflexões adicionais no difratograma permitindo inferir que uma nova fase talvez tenha se formado a partir da interação entre o cádmio e o manganês. É possível, então, que o cádmio tenha se precipitado em fases individuais nas quais o sulfato de alumínio e manganês(II) respectivamente sejam os materiais diferenciadores das fases formadas.

Ainda considerando a mistura na proporção 70:30 dos sulfatos, mas agora com o chumbo como o cátion adicionado (figura 16c), observa-se um novo conjunto de reflexões que espelham uma interferência direta do chumbo. Como discutido anteriormente, a presença do chumbo induz mudanças significativas nas distâncias atômicas interplanares, demonstrando a cristalização de fases diferentes neste precipitado.

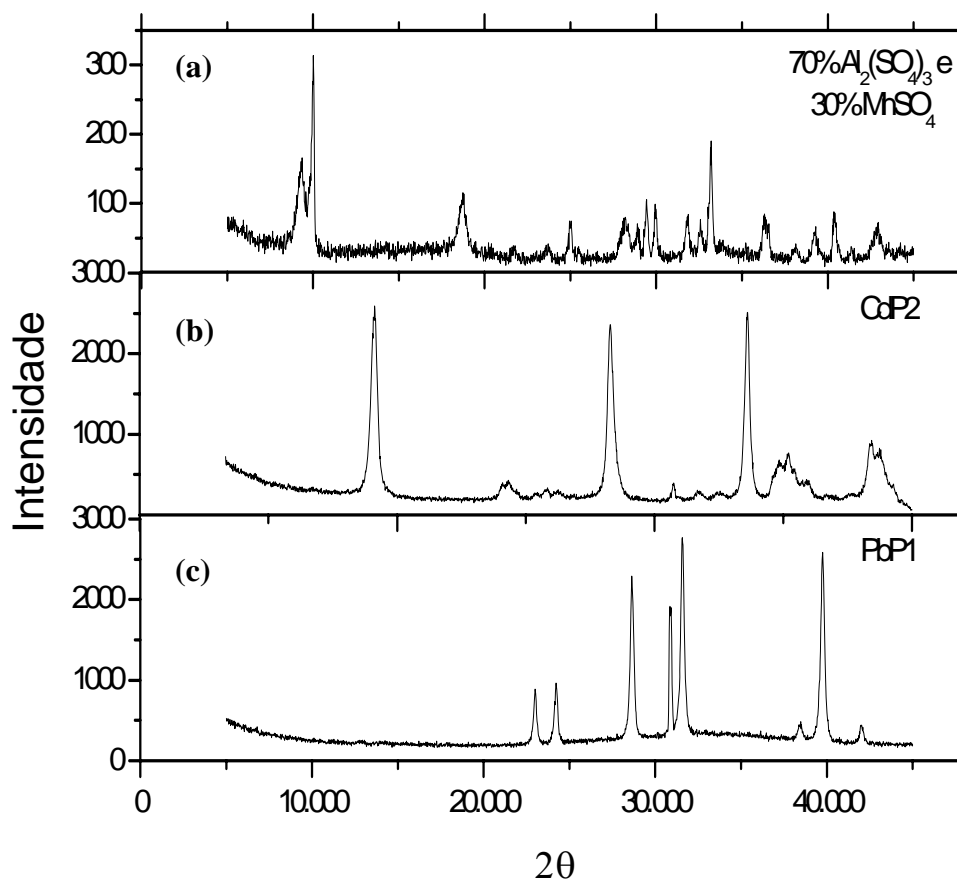


Figura 16 – Difratogramas de raios-X dos pós dos precipitados formados com 70% de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , e 30% de  $\text{MnSO}_4$ . (a) sem metal, (b) com cádmio, e (c) com chumbo.

Utilizando-se a mistura na proporção de 50:50 dos sulfatos (figura 17a), observa-se uma participação crescente das reflexões oriundas do sulfato de manganês(II) e uma menor

crystalinidade do precipitado. Ao se adicionar o metal chumbo (figura 17b) uma nova fase se formou dentro do mesmo raciocínio já descrito. As reflexões deste precipitado são essencialmente as mesmas daquela oriunda da proporção 70:30 indicando a formação de fases iguais. Nota-se apenas uma diferenciação na intensidade relativa das reflexões mais acentuadas em um pico específico, possivelmente produto desta diferença na quantidade relativa dos componentes na mistura.

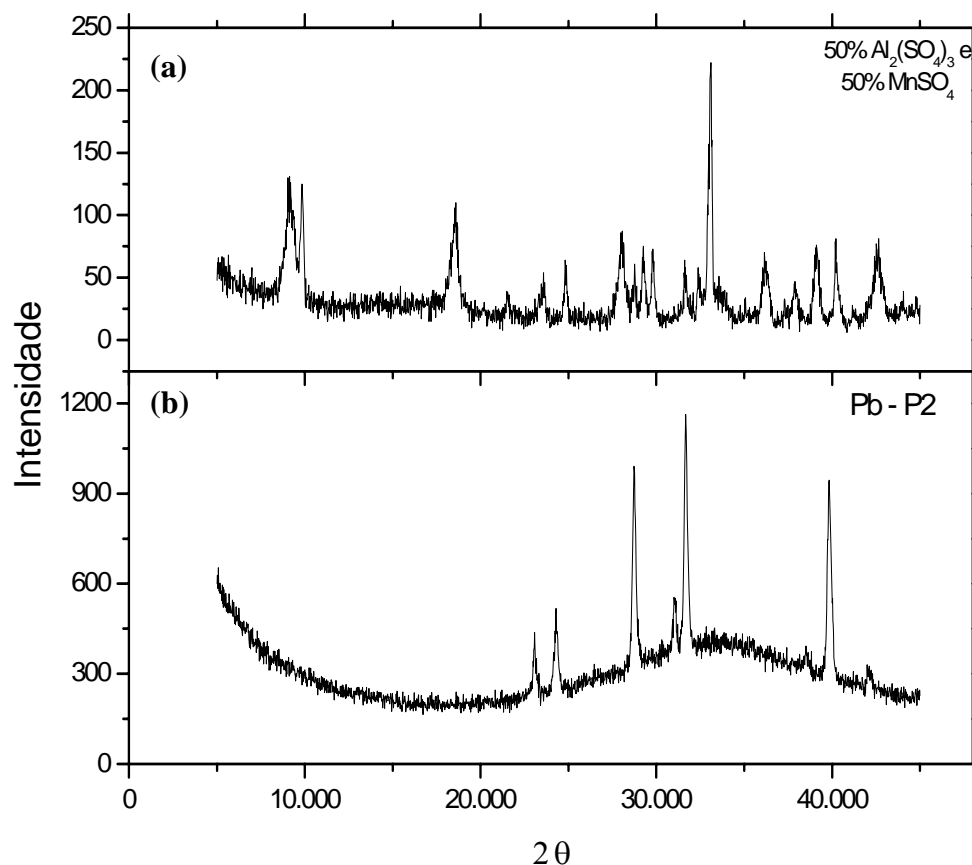


Figura 17 – Difratoogramas de raios-X dos pós dos precipitados formados com 50% de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  e 50% de  $\text{MnSO}_4$ . (a) sem metal, (b) com chumbo.

Trabalhando-se ainda com maior quantidade de sulfato de alumínio na mistura (figura 18a), mas com a adição de cobre na estrutura (figura 18b) observa-se que o precipitado indica uma nova fase cristalina pela presença dos picos claramente definidos no difratograma. Contudo, nota-se também que existem bandas mais largas que são possíveis indicativos da formação de outras fases bem menos cristalinas.

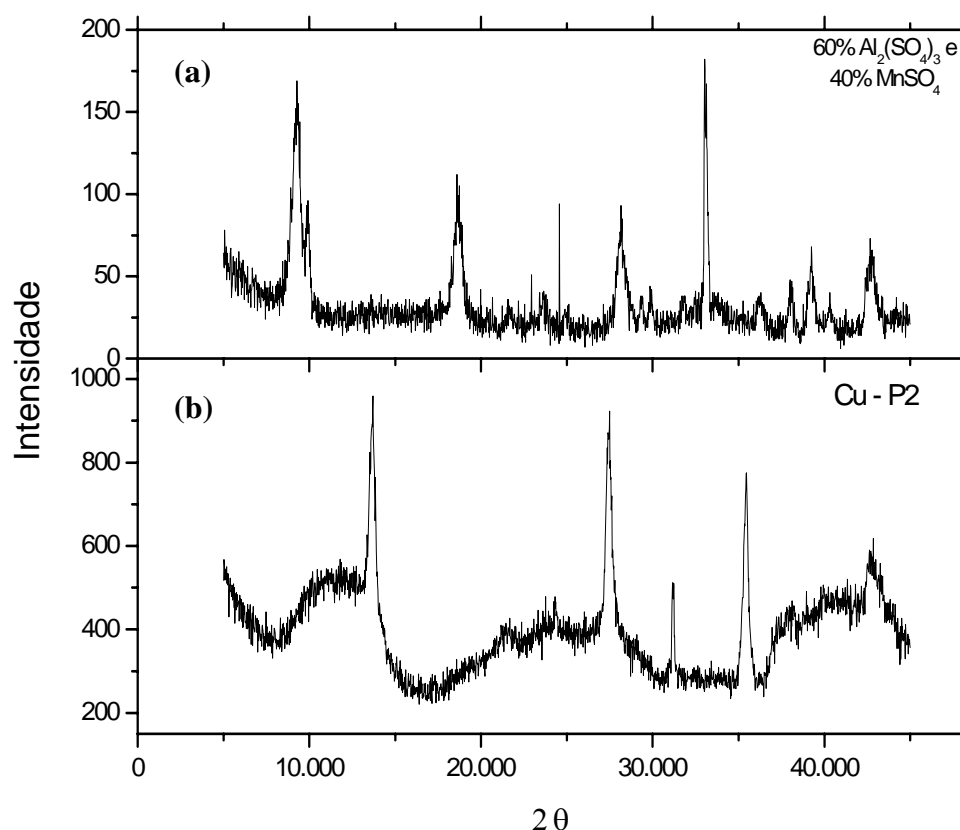


Figura 18 – Difratogramas de raios-X dos pós dos precipitados formados com 60% de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , e 40% de  $\text{MnSO}_4$ . (a) sem metal, (b) com cobre.

Com a introdução de maior quantidade de sulfato de manganês(II) na mistura com sulfato de alumínio e o acréscimo do polímero polietilenoglicol (figura 19a) na proporção 46:30:24, percebe-se que as reflexões características das fases que contem manganês são mais evidentes. Além disto, vê-se que o alargamento das bandas é observado aparecendo em toda amplitude do difratograma. Observa-se também que as reflexões típicas da fase do alumínio praticamente desaparecem.

Já o polímero parece não interferir na formação das fases minerais, mas pode estar colaborando com a diminuição da cristalinidade do material expressada pelo maior alargamento dos picos. Ao acrescentar o chumbo a esta mistura (figura 19b), as novas fases precipitadas tem suas reflexões bem diferenciadas mostrando que o mesmo faz parte de sua estrutura cristalina. O interessante é que este precipitado é essencialmente igual àqueles formados sem a presença do polímero e sob diferentes proporções dos sulfatos (figuras 16c e 17b). Isto parece indicar que o elemento chumbo é o fator determinante nas novas fases minerais formadas e que o polímero definitivamente não afeta a estrutura formada.

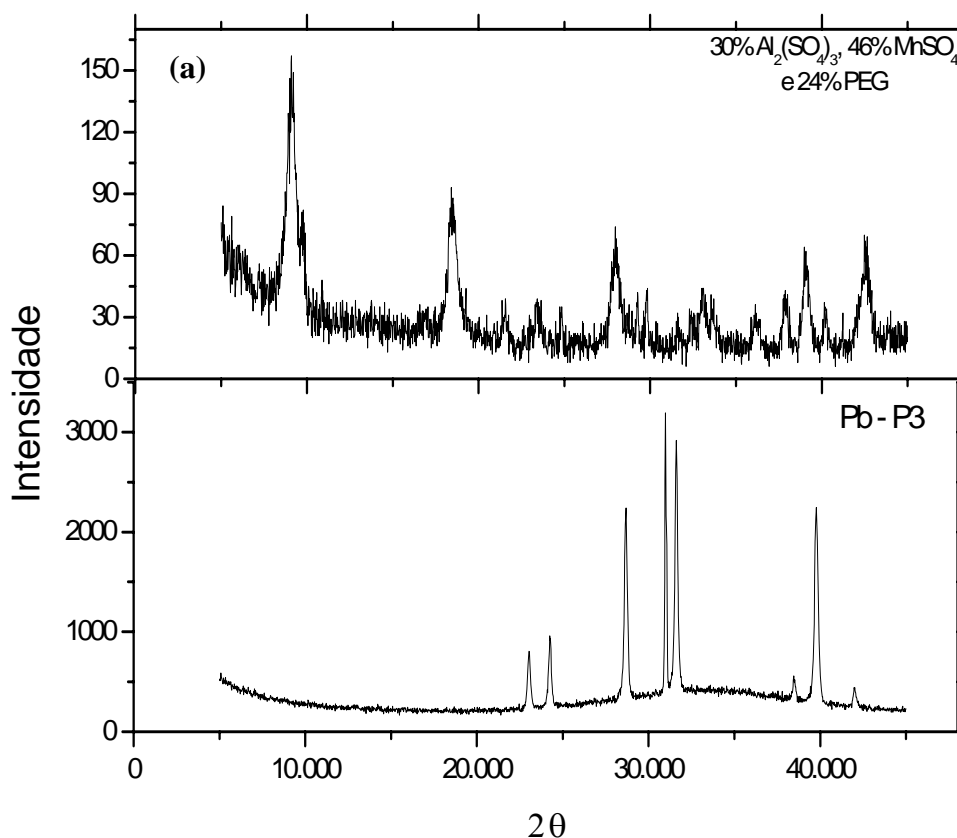


Figura 19 – Difratoformas de raios-X dos pós dos precipitados formados com 30% de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , 46% de  $\text{MnSO}_4$  e 24% de PEG. (a) sem metal, (b) com chumbo.

A mistura de apenas sulfato de manganês(II) com o polímero na proporção 60:40 e adição do chumbo (figura 20) faz com que a cristalinidade do precipitado seja menos evidente. Forma-se uma banda larga, indicativa de materiais amorfos, da qual sobressaem três reflexões similares a algumas presentes nos precipitados formados com outras proporções de sulfatos. Este resultado sugere que existe uma forte interação entre o polímero e os íons, dando origem a materiais mais amorfos.

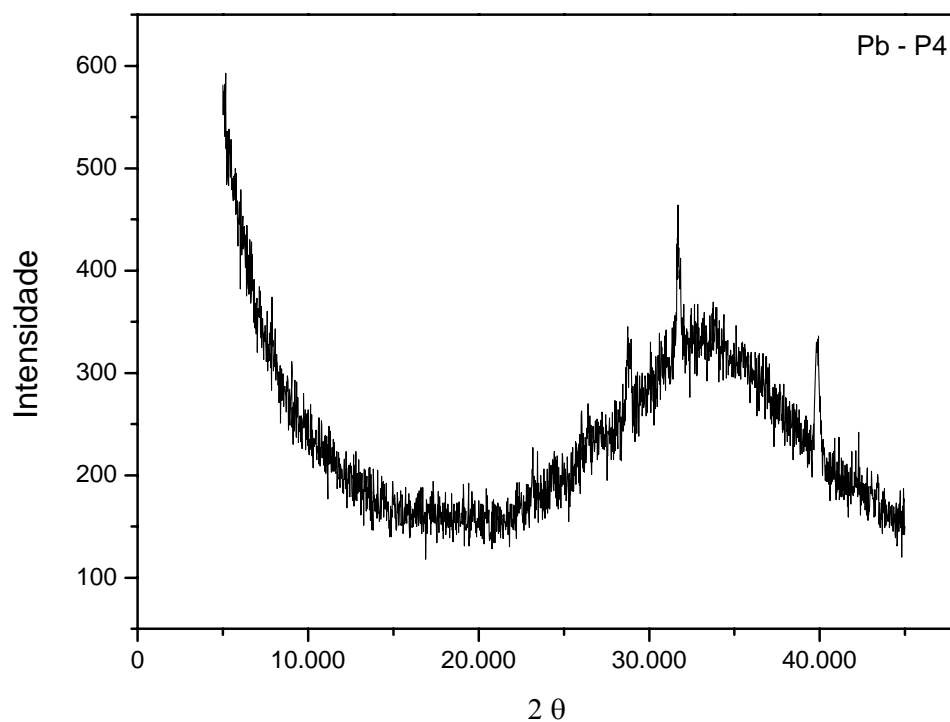


Figura 20 – Difratoograma de raios-X do pó do precipitado formado com 60% de  $\text{MnSO}_4$  e 40% de polímero com o chumbo.

A precipitação do cobre com mistura de 70% de sulfato de manganês(II) e 30% de polímero (figura 21), forma uma ou mais fases que não demonstram claramente sua cristalinidade. As reflexões ou quase bandas não indicam fases minerais bem cristalinas e podem refletir uma forte interação do cobre com o polímero.

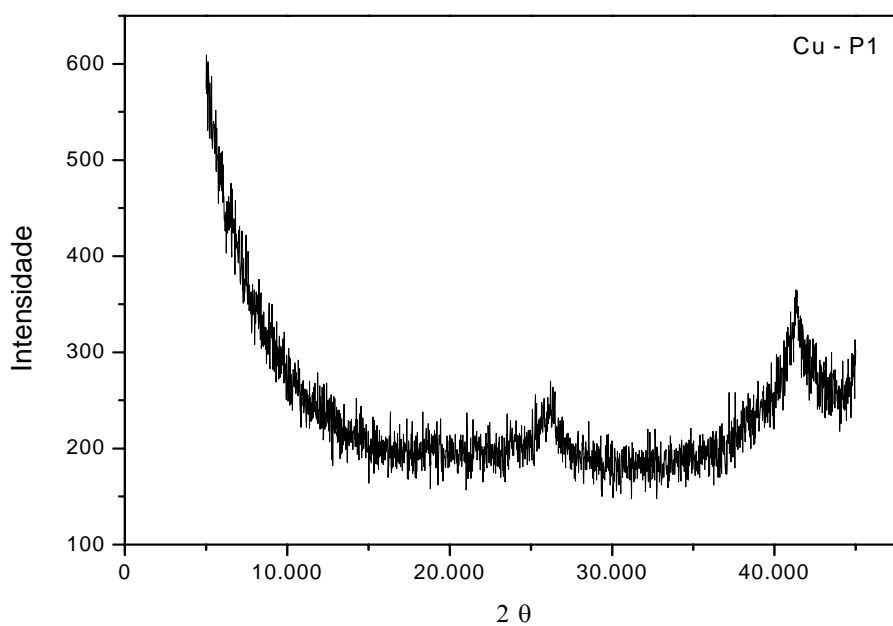


Figura 21 – Difratoograma de raios-X do pó do precipitado formado com 70% de  $\text{MnSO}_4$  e 30% de polímero com cobre.

## *Resultados e Discussão*

A partir dos difratogramas das amostras foi possível constatar que os íons dos metais pesados em questão provavelmente foram incorporados ao precipitado por inclusão isomórfica. Isto é evidenciado pelo fato das reflexões dos precipitados com a presença dos íons de metais pesados diferirem completamente dos precipitados sem os íons dos metais pesados. Se os íons de cádmio(II), cobre(II) e chumbo(II) fossem removidos por coprecipitação do tipo oclusão manteriam-se alguns picos. Já se a remoção acontecesse por adsorção os difratogramas não se alterariam.

#### 4.4. TRATAMENTO DO EFLUENTE

O efluente proveniente da indústria de galvanoplastia pertencente ao município de Ubá (MG) foi caracterizado através de espectrofotometria de absorção atômica, onde foram analisados os seguintes metais dispostos na tabela 11.

Tabela 11 – Análise quantitativa de metais presentes no efluente de uma indústria de galvanoplastia.

METAL	CONCENTRAÇÃO – mg L <sup>-1</sup>
Cu	705,69
Fe	19,25
Zn	8,44
Ni	3,59
Cd	0,26
Cr	0,07
Pb	abaixo do limite de detecção

A alta concentração de cobre contida no efluente ocorreu devido ao fato da água ter sido utilizada somente em peças que sofreram cobreamento, com isso não foi verificada a presença significativa de outros metais pesados. Sendo assim, para deixar o efluente mais parecido com o sistema empregado neste trabalho, foi necessária a adição dos íons cádmio e chumbo (200 mg L<sup>-1</sup>) com isso o efluente sofreu modificações em relação a quantidade de íons que são demonstrados na tabela 12.

Tabela 12 – Quantidade de metais no efluente após o acréscimo de outros íons metálicos.

METAL	CONCENTRAÇÃO – mg L <sup>-1</sup>
Cu	249,80
Fe	6,83
Zn	2,99
Ni	1,27
Cd	204,95
Cr	abaixo do limite de detecção
Pb	44,50

## Resultados e Discussão

Como apresentado na tabela 12 a quantidade de Pb(II) foi de 44,50 mg L<sup>-1</sup> um valor bem inferior ao esperado que seria em torno de 200 mg L<sup>-1</sup> pelo volume de solução de chumbo acrescentado ao efluente. Este fato ocorreu devido a presença de íons sulfatos o que acarretou a formação de PbSO<sub>4</sub> pouco solúvel.

O tratamento de 15 mL deste efluente modificado com 15 mL da mistura dos agentes coagulantes apresentou as seguintes concentrações.

Tabela 13 – Média das duplicatas aplicando os pontos otimizados no efluente modificado.

PONTO	Cádmio (mg L <sup>-1</sup> )	Cobre(mg L <sup>-1</sup> )	Chumbo(mg L <sup>-1</sup> )
CdP01	0,908	0,059	0,145
CdP02	5,090	0,272	0,195
CuP01	9,837	0,122	0,140
CuP02	3,741	0,112	0,150
PbP01	7,468	0,287	0,185
PbP02	7,935	0,194	0,150
PbP03	7,625	0,151	0,180
PbP04	4,462	0,065	0,120

Com estes resultados pôde-se observar que não houve muita diferença entre os pontos otimizados, porém ressalta-se que o ponto CdP01 correspondente a mistura que contém 100% de sulfato de alumínio removeu uma maior quantidade de íons de Cd(II) e Cu(II). Neste ponto foram eliminados 99,11% de Cd(II), 99,95% de Cu(II) e 99,35% de Pb(II).

Foi realizado também o tratamento do efluente bruto com o sulfato de alumínio de pureza analítica e o comercial para averiguar se havia alguma alteração entre o emprego destas duas formas. Para isso, uma mistura de 15 mL do efluente bruto e 15 mL de sulfato de alumínio a uma concentração de 0,004 mol L<sup>-1</sup> foram tratados até atingirem pH igual a 8,80. Foi constatado que a concentração inicial de cobre na mistura que era de 352,84 mg L<sup>-1</sup> foi diminuída para 0,0705 mg L<sup>-1</sup> quando foi usado o sulfato de alumínio de pureza analítica e para 0,0905 mg L<sup>-1</sup> para o sulfato de alumínio comercial. Observa-se, portanto que não houve diferença significativa entre os dois. O sulfato de alumínio comercial consegue remover 99,97% do cobre presente no efluente deixando o mesmo em condições adequadas para o descarte.

## **5. CONCLUSÕES**

O trabalho mostrou que a utilização de agentes coagulantes, proporcionando a remoção dos metais por coprecipitação, apresentou algumas vantagens em relação à precipitação dos hidróxidos metálicos. No procedimento por coprecipitação a remoção de uma maior quantidade de íons Cd(II), Cu(II) e Pb(II) ocorreu em valores menores de pH. Sendo assim, a solução resultante é menos agressiva ao meio ambiente, além de evitar gastos adicionais no processo de tratamento por não haver a necessidade de corrigir o pH e ser usado uma menor quantidade de reagentes.

A otimização do sistema de agentes coagulantes proporcionou o estabelecimento de algumas misturas que são melhores na remoção dos cátions metálicos. Das misturas otimizadas a mais eficiente na remoção simultânea dos cátions metálicos foi 30%/70% de MnSO<sub>4</sub> e Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, respectivamente. Nesta mistura a 99,77% de cobre foi removido sendo a concentração final de 0,11 mg L<sup>-1</sup> e todo o chumbo foi retirado. Estes níveis ficaram abaixo dos estabelecidos pelo CONAMA para águas residuais. Os íons de Cd(II) também foi melhor removido ao utilizar esta mistura, entretanto apesar de ter sido retirado 98,96% a concentração que ainda permaneceu na solução foi de 0,5 mg L<sup>-1</sup> ficando acima do nível exigido pela legislação ambiental.

Ao empregar as condições otimizadas no efluente da indústria de galvanoplastia onde foram adicionados Cd(II) e Pb(II), constatou-se que após o tratamento o efluente apresentou concentrações de cobre e chumbo abaixo do nível permitido pela legislação e com o pH próximo a 8 (dentro da faixa estabelecida). Contudo, a concentração de cádmio ficou acima

## *Conclusões*

do teor estabelecido apesar de ter sido removido 99,55%. Já o efluente, sem modificações, foi tratado com sulfato de alumínio puro ficando em condições apropriadas para ser descartado nos corpos receptores.

A análise dos difratogramas dos precipitados formados durante a precipitação/coprecipitação demonstrou que houve alterações nas estruturas cristalinas dos mesmos devido a presença dos metais pesados. Este fato evidenciou que estes íons foram incorporados à estrutura dos precipitados.

## **6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ALEXANDROVA, L. and GRIGOROV, L., Precipitate and adsorbing colloid flotation of dissolved copper, lead and zinc ions, *International Journal of Mineral Processing*, Vol. 48, p. 111-125, 1996.

ALEXÉEV, V., *Análise Quantitativa* (Trad. Albano Pinheiro de Melo). 3 ed., Livraria Lopes da Silva. Porto, Portugal, 574 p.,1983.

AZEVEDO, E. B., Poluição versus Tratamento de água: duas faces da mesma moeda. *Química Nova na Escola*.n. 10, p.21-25, 1999.

BARROS NETO, B.; SCARMÍNIO, I. S. e BRUNS, R. E., *Planejamento e Otimização de Experimentos*. ed. Unicamp, Campinas, p. 187-216, 1995.

BOX, G. E. P. *Statistic for Experimenters: An Introduction to design, data Analysis and building*. New York, Chichester, 653 p., 1978.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução nº 20, de julho de 1986. Estabelecer a classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional. CONAMA. Resoluções CONAMA – 1984/86. Brasília, Distrito Federal, 72-86, 1986.

## *Referências Bibliográficas*

- BRUNS, R. E.; ANDRADE, J. C.; REIS, C. and NAKAI, D. Is Statistical lack of fit a reliable for Chemical complexity? *Chemom. Intell. Lab. Systems*, 33: 159-166, 1996.
- CORNELL, J. A.; *Experiments with Mixtures: Designs, Models and the Analysis of Mixtures Data*; John Wiley & Sons; New York, 1990.
- CORNELL, J. A. Experiments with Mixtures: A Review. *Technometrics*, 15(3): 473, 1973.
- CROSIER, R. B. Mixture Experiments: Geometry and Pseudocomponents. *Techometrics*, 16(1):20, 1984.
- CROSIER, R. B. The Geometry of Constrained Mixture Experiments, *Techometrics*, 28(2):95-102, 1986.
- EIRAS, S. P.; ZAMORA, P. G. P. & REIS, E. L. Estudo do Efeito de Misturas de Solventes na Determinação Espectrofotométrica por Absorção Atômica. *Química Nova*, 17(5): 369, 1994.
- FELLEMBERGER, G. *Introdução aos Problemas de Poluição Ambiental*. São Paulo, 196p., 1980.
- GRASSI, M. T., As águas do planeta Terra. *Química Nova na Escola – Cadernos Temáticos*. n. 01, p. 31-40, 2001.
- HARDENBERGH, W. A., *Abastecimento e Purificação da Água*. 3 ed. Centro de Publicação da Aliança, Rio de Janeiro, 1964.
- JACQUES, P., Synergistic Effects in Binary Solvent Mixtures, *Journal Chemistry*. 68(4): 347-348, 1991.
- LEE, G., BIGHAM, J. M., FAURE, G. Removal of trace metals by coprecipitation with Fe, Al and Mn from natural waters contaminated with acid mine drainage in the Ducktown Mining District, Pergamon, *Applied Geochemistry*, Vol. 17, p. 569-581, 2002.

## *Referências Bibliográficas*

- MACÊDO, J., *Águas & Águas – Tratamento Convencional para a obtenção de água potável*. ORTOFARMA, Laboratório de Controle da Qualidade, 2000.
- MONTGOMERY, D. C., *Design and Analysis of Experiments*, 3 ed., John Wiley & Sons, New York, 649 p.,1991.
- MYERS, R. H., *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization using Designed Experiments*. New York: Wiley, 700 p.,1995
- NAMASIVAYAM, C. Removal of Cd(II) from wastewater by adsorption on “waste” Fe(III)/Cr(III) Hydroxide, *Pergamom*, Vol. 29, n. 7, p. 1737-1744, 1995.
- NUKAMO, C. and NAKAI, I., XAFS Analysis of coprecipitation of zinc by sulfide ions in an acidic solution. *Spectrochimica Acta – Part B*, Vol. 54, p. 133-141, 1999.
- REIS, C. e ANDRADE, J. C., Planejamento experimental para misturas usando cromatografia em papel, *Química Nova*, Vol. 19, n. 3, p. 313-319, 1996.
- RUBIO, J. and TESSELE, F., Removal of Heavy Metal ions by Adsorptive Particulate Flotation. *Mineral Engineering*, Vol. 1, n. 7, p. 671-679, 1997.
- SENTHILKUMAAR, S., Biosorption of toxic heavy metals from aqueous solutions. *Bioresource Technology*, Vol. 75, p. 163-165, 2000.
- SCHEFFÉ, H., Experiments With Mixtures. *Journal Royal Statist. Soc.*, B20, p. 344-360, 1963.
- SCHEFFÉ, H., The Simplex Centroid Design for Experiments With Mixtures. *Journal Royal Statist. Soc.*, B25, p. 235-263, 1963.
- SKOOG, D. A., *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Sixth edition, New York: Saunders College Publishing, p. 72-83 e165-181, 1992.

*Referências Bibliográficas*

VOGEL, A. I., *Química Analítica Quantitativa*. 5 ed. Ver. Por G. Svehla. – São Paulo: Mestre Jou, p. 99-104, 1981.

ZHANG, Y., and SHUKLA, A., The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption – removal of copper. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 80, p. 33-42, 2000.