

REMOÇÃO DE CHUMBO EM COLUNA DE LEITO FIXO UTILIZANDO ZEÓLITA NATURAL CLINOPTILOLITA

REMOVAL OF LEAD IN FIXED BED USING NATURAL ZEOLITE CLINOPTILOLITE

Sirlei Jaiana Kleinübing e Meuris Gurgel Carlos da Silva

Universidade Estadual de Campinas – Unicamp
Faculdade de Engenharia Química – Departamento de Termofluidodinâmica
13083.970 - Campinas, SP Brasil
e-mail: jaiana@feq.unicamp.br
meuris@feq.unicamp.br

ABSTRACT

This work investigated the removal of lead ion using natural zeolite clinoptilolite. The study was done using a cylindrical fixed bed column built in acrylic with a height of 13.3 cm and an internal diameter of 1.4 cm. Experimental assays were carried out varying the liquid flow rate from 10 to 50 mL/min to determine the optimum operational conditions which minimizes diffusion resistance. Length of mass transfer zone and column capacity analyzed indicated that the best flow rate was 20 mL/min among the conditions studied. In order to determinate the pH range at which minimized lead precipitation occurs a pH variation study was developed. The minimum amount of precipitation occurred in pH levels from 3.0 to 5.0. Operating conditions for the maximal lead ion removal were determined using the factorial design and response surface techniques. The variables under investigation were lead initial concentration and feeding flow rate. In the range of values studied, only the variable concentration was found significant. The model obtained by surface methodology was statistically significant and predictive with 98.9% of confidence. The zeolite maximal capacity of lead ion removal was predicted by the model at 200.54 mg of Pb/g de zeolite.

Keywords: adsorption, lead, zeolite, fixed bed.

RESUMO

Neste trabalho foi estudada a remoção do íon chumbo pela zeólita natural Clinoptilolita. Este estudo foi realizado em coluna de leito fixo construído em acrílico nas dimensões de 13,3 cm de altura e 1,4 cm de diâmetro interno. Determinaram-se então as condições operacionais que minimizam as resistências difusionais, para isso foram realizados ensaios variando vazões entre 10 e 50 mL/min. A análise de parâmetros como comprimento da zona de transferência de massa e capacidade da coluna indicaram que nas vazões estudadas, 20 mL/min é a melhor condição. O estudo de pH foi feito visando à determinação da faixa de valores na qual não ocorresse a precipitação do chumbo, a quantidade mínima de precipitação ocorreu em pH entre 3,0 e 5,0. Foi feita a avaliação da melhor condição de concentração inicial de chumbo e vazão de alimentação, utilizando a técnica de planejamento experimental 2^2 com 3 pontos centrais, com o objetivo de se obter a melhor condição de remoção. Dentro das faixas estudadas, apenas a concentração foi significativa. O modelo obtido pela metodologia de superfície de resposta, nas faixas de estudo, mostrou-se estatisticamente significativo e preditivo com 98,9% de confiabilidade. A capacidade máxima da zeólita para remover chumbo foi estimada em 200,54mg de Pb/g de zeólita.

Palavras-Chave: adsorção, chumbo, zeólita, leito fixo.

1 – INTRODUÇÃO

A conscientização da sociedade moderna, em relação às conseqüências da poluição ambiental provocada pelas mais diversas atividades antropogênicas, tem se tornado cada vez maior. O conhecimento do potencial tóxico dos metais pesados, o elevado índice de industrialização e o crescimento populacional dos grandes centros urbanos podem ser apontados como sendo os principais fatores responsáveis pelo aumento dos níveis destes poluentes no ambiente.

Dentre os metais pesados mais preocupantes, por sua toxicidade e larga utilização, encontra-se o chumbo. No Brasil este metal é utilizado principalmente na fabricação de baterias, cerca de 80%, representando 88 mil toneladas de metal, seguido pela produção de óxidos, 12%, correspondendo à geração de 13 mil toneladas, sendo o restante utilizado em produtos eletrônicos, ligas, soldas, munições, vidros, cerâmicas, totalizando 8%, o que representa 9 mil toneladas [1].

O envenenamento por chumbo é conhecido há muitos anos, sendo um elemento altamente tóxico e considerado provável carcinogênico. A contaminação pode ocorrer por

via respiratória, por inalação de partículas, absorção cutânea por contato com acetato de chumbo e chumbo orgânico, mas principalmente, por ingestão de alimentos e bebidas contaminadas.

As zeólitas naturais são materiais acessíveis, de baixo custo e excelentes trocadores iônicos, sendo assim empregados para adsorção de contaminantes metálicos. Sua capacidade de adsorção é resultante da sua área superficial e sua carga líquida negativa nos canais de sua estrutura que atraem cátions tais como metais pesados [2]. A clinoptilolita pertence ao grupo heulandita e está entre as zeólitas naturais mais estudadas, é também a mais abundante dentre mais de 40 espécies naturais e possui a fórmula química típica $\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ [2-3]. A capacidade de troca da zeólita natural clinoptilolita com metais pesados tais como Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} tem sido investigada por muitos autores, mostrando elevada atração seletiva da zeólita por estes metais. Estes estudos apresentam diferentes ordens de seletividade de zeólitas naturais para vários metais e todos mostram que a clinoptilolita apresenta forte afinidade por chumbo [5-7]. Várias técnicas tais como filtração, osmose reversa, precipitação química, troca iônica, eletrodeposição e adsorção têm sido usadas para remoção de metais tóxicos de ambientes aquáticos com variado grau de sucesso. Dentre os métodos mais comuns para a remoção de metais pesados, a troca iônica é considerada atrativa por causa de sua relativa simplicidade de aplicação e por permitir a recuperação das espécies removidas [8]. A maioria das operações de troca iônica, em laboratório ou em processo em escala piloto, é realizada sob condições dinâmicas em colunas. Leitos fixos de material de troca são percolados com uma solução contendo os cátions a serem removidos e sua composição é alterada por troca iônica e por adsorção. Os dados cinéticos dos ensaios de adsorção são coletados na forma de curva de ruptura. O comportamento curvilíneo da curva de ruptura delinea uma região do leito na qual ocorre a adsorção, esta região é definida como a zona de transferência de massa (ZTM), que é a superfície ativa do sólido onde a adsorção ocorre. O formato "S" da curva de ruptura indica a resistência à transferência de massa, ou seja, se a zona de transferência de massa é estreita, a curva de ruptura será inclinada, se a zona de transferência de massa for mais ampla, a curva de ruptura será mais alongada [9-10].

A curva e o ponto de ruptura dependem das propriedades do trocador iônico, da composição da solução alimentada e das condições operacionais [9]. A dimensão da partícula sólida e a densidade de empacotamento devem assumir valores que permitem o sistema operar nas condições fluidodinâmicas adequadas. Partícula muito pequena e densidade de empacotamento elevada resultam em perda de carga excessiva, enquanto partícula muito grande em conjunto com densidade de empacotamento muito baixa, resulta na formação de canais preferenciais de escoamento [11].

Com os dados de equilíbrio obtidos por meio das curvas de ruptura é possível, obter as isotermas que

representam melhor as condições observadas em sistema contínuo.

2 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1 – Materiais e Equipamentos

A solução contendo o adsorbato foi preparada a partir do nitrato de chumbo $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, Ecibra, p.a (99% de pureza) com ajustes a valores desejados de pH utilizando ácido nítrico HNO_3 0,1M. As análises de concentração de chumbo foram feitas em espectrofotômetro de Adsorção atômica Perkin Elmer modelo Analyst 100.

A coluna utilizada nos ensaios foi feita em acrílico com 13,3 cm de altura e 1,4 cm de diâmetro interno. A Figura 1 mostra de forma esquemática o sistema experimental deste trabalho.

2.2 Adsorvente

Como sólido adsorvente utilizou-se a zeólita natural Clinoptilolita, TSM 140, fornecida pela *Steelhead Specialty Minerals*, Spokane, Washington (EUA), com área superficial específica de $40 \text{ m}^2/\text{g}$ e com a seguinte composição: $\text{SiO}_2 = 66,03\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 10,47\%$; $\text{CaO} = 1,55\%$; $\text{MgO} = 0,58\%$; $\text{TiO}_2 = 0,13\%$; $\text{Na}_2\text{O} = 3,25\%$; $\text{K}_2\text{O} = 1,81\%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1,12\%$ e $\text{MnO} = 0,027\%$. A zeólita natural clinoptilolita preparada possuía diâmetro médio de 0,65 mm.

2.3 Avaliação do Teste de Precipitação do Metal

Estudo da influência do pH foi realizado visando à determinação da faixa de valores na qual não ocorresse a precipitação de chumbo e/ou alteração nas propriedades da zeólita de modo a não interferir na avaliação dos resultados do processo de adsorção. Este ensaio foi realizado em concentração de 100 ppm, no qual um volume de 100mL de solução de chumbo foi colocado em béqueres variando-se o pH das soluções entre 2,0 e 7,0. As amostras com diferentes pHs permaneceram em repouso por 24 horas à temperatura ambiente para decantação. Após este período as amostras foram filtradas e analisadas.

2.4 Estudo da Fluidodinâmica

A variação da pressão na coluna foi avaliada usando-se a coluna preenchida completamente com 20 g de zeólita de diâmetro 0,65mm e utilizando um manômetro diferencial de mercúrio conectado entre a entrada e a saída da coluna, como mostrado na Figura 1.

A zeólita foi percolada com água destilada a vazão foi variada entre 2 e 140 mL/min [12]. O comportamento da queda de pressão nas diversas vazões avaliadas foi linear até aproximadamente 50mL/min. Assim definiram-se as vazões de estudo abaixo de 50mL/min correspondente à região Darcyana e de menor consumo de energia pela bomba.

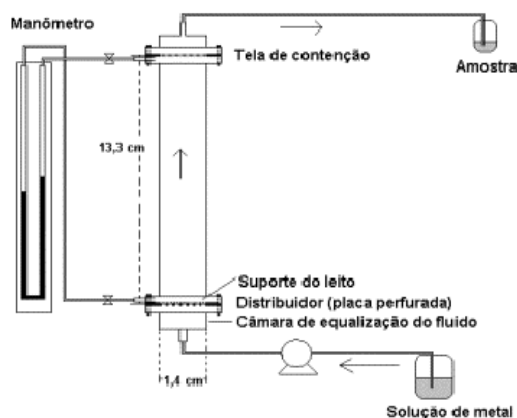


Figura 1. Esquema do equipamento experimental utilizado.

2.5 Planejamento Experimental

Utilizou-se a técnica de planejamento fatorial 2^2 com três pontos centrais, para analisar a influência de duas variáveis, concentração inicial (400, 500 e 600ppm) e vazão de alimentação (15, 20 e 25mL/min) tendo como resposta a capacidade de remoção (Q_t) de Pb em zeólita. Os resultados são apresentados na forma de curvas de ruptura para cada condição determinada pelo planejamento, e em quantidades removidas de Pb.

A quantidade de chumbo retida no leito de zeólita foi obtida por balanço de massa na coluna usando os dados de saturação da mesma, podendo demonstrar que a área da curva $(1-C/C_0)$ é proporcional à quantidade de chumbo retida.

Logo, a quantidade retida é dado pela Equação 1:

$$Q_t = \frac{C_0 V}{1000m} \int_0^t (1 - C/C_0) dt \quad (1)$$

em que:

- Q_t – concentração de equilíbrio dos íons chumbo no adsorvente (mg/g);
- m – massa seca de zeólita (g);
- V – vazão volumétrica da solução (cm^3/min);
- C – concentração de chumbo no tempo t (ppm);
- C_0 – concentração inicial de chumbo(ppm);
- t – tempo de processo (min).

2.6 Parâmetros de transferência de massa

Para o estudo de zona de transferência de massa (ZTM) foram realizados ensaios em quatro vazões e em concentração inicial de 1000 ppm.

Um método simplificado para o cálculo do comprimento da ZTM pode ser resolvido pelas equações 1 a 3. O tempo adimensional (τ_A), é obtido pela razão do tempo útil da coluna (t_u) e o tempo equivalente à capacidade estequiométrica da coluna (t_t), através da Equação 2.

$$\tau_A = \frac{t_u}{t_t} = \frac{\int_0^{t_u} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt}{\int_0^\infty \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt} \quad (2)$$

Desta forma, a zona de transferência de massa (ZTM), é dada pela Equação 3.

$$ZTM = (1 - \tau_A) \cdot H_t \quad (3)$$

Em que H_t é a altura total do leito na zeólita. A capacidade dinâmica da coluna, ou capacidade útil (Q_u), é definida como a quantidade de metal retida até o ponto de ruptura ($C/C_0=5\%$).

2.7 Isoterma dinâmica de adsorção

A partir do balanço de massa realizado sobre as curvas de ruptura foram construídas as isotermas para a adsorção de chumbo em zeólita, na condição operacional de 25 mL/min, temperatura ambiente, pH 5,0 e concentrações variando de 300 a 700 ppm. Os dados experimentais foram ajustados nos modelos de Langmuir e Freundlich.

O modelo de Langmuir é válido para monocamada de adsorção sobre a superfície, contendo um número finito de idênticos locais de adsorção. O modelo também assume energias de adsorção uniformes sobre a superfície e nenhuma transmigração de adsorbato no plano da superfície [11]. A equação de Langmuir é representada pela Equação (4).

$$Q_t = \frac{Q_{\max} K_d C_0}{1 + K_d C_0} \quad (4)$$

sendo:

- K_d – constante relacionada à energia livre de adsorção (mg/L)
- Q_{\max} – capacidade máxima de remoção do chumbo pela zeólita (mg /g).

O modelo de Freundlich é representado por uma equação empírica baseada na distribuição heterogênea de sítios ativos sobre a superfície do adsorvente e, assim, a interação entre os metais é reversível. Esta equação é representada pela Equação (5).

$$Q_t = bC_0^n \quad (5)$$

sendo:

- b – indicação da capacidade de adsorção do adsorvente;
 - n – indica o efeito da concentração sobre a capacidade de adsorção, representando a intensidade de adsorção.
- A magnitude de b e n denota a facilidade de separação do metal a partir da água e o favorecimento da adsorção.

Quando $n < 1$, a isoterma é fortemente favorável à remoção do composto em solução [13].

3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Teste de precipitação

Observa-se pela Figura 2 que a quantidade mínima de precipitação do chumbo ocorreu no intervalo de pH entre 3 e 5,0. Em decorrência disto, para minimizar a interferência da precipitação, adotou-se para o estudo da adsorção o valor de pH de 5,0.

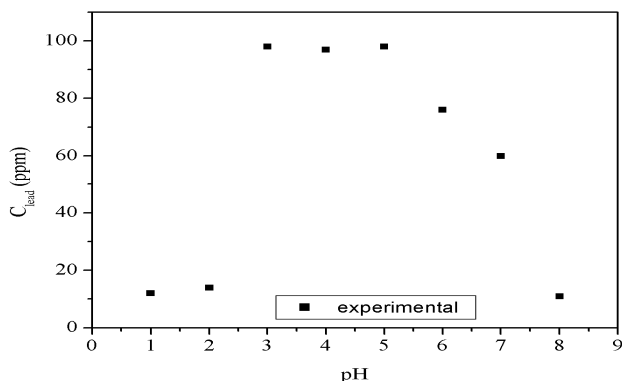


Figura 2. Concentração de chumbo em função do pH da solução.

3.2 Parâmetros de transferência de massa

A Figura 3 apresenta as curvas de ruptura para o sistema Pb – Zeólita em diferentes vazões, na concentração de 1000 ppm.

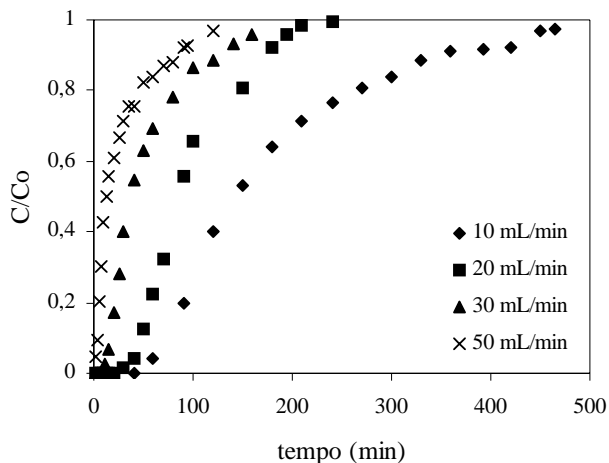


Figura 3. Curvas de ruptura para o sistema Pb – Zeólita em diferentes vazões na concentração de 1000 ppm

Verifica-se que as curvas de ruptura apresentam diferentes comportamentos, o que indica a forte influência da vazão nas resistências difusionais. Quanto menor a ZTM, menor são as resistências difusionais [10]. O formato “S” da curva de ruptura indica a resistência à transferência de massa, ou seja, quanto mais aberto e

longo este formato, maior a resistência à transferência de massa. Uma boa curva de ruptura seria aquela que passa rapidamente do ponto de ruptura para o ponto de saturação do leito, indicando baixa resistência à transferência de massa.

Este fato pode ser visto na Tabela 1, na qual se observa que na vazão de 20mL/min foi obtido o menor valor de comprimento da zona de transferência de massa e uma maior quantidade total de chumbo removido, assim como uma maior quantidade removida até o ponto de ruptura, Q_u .

Quando a coluna opera em condições otimizadas, o tempo de ensaio da coluna se reduz, auxiliando na obtenção de dados experimentais.

Tabela 1. Parâmetros de Transferência de Massa para adsorção de chumbo em zeólita.

Vazão (mL/min)	ZTM (cm)	Q _t (mg de Pb/g de zeo)	Q _u (mg de Pb/g de zeo)
10	8,92	87,0	27,3
20	7,93	96,2	37,6
30	9,58	78,5	20,7
50	12,5	61,0	2,4

A partir disso fez-se um planejamento experimental para avaliar tanto a vazão quanto à concentração na capacidade de remoção de chumbo em zeólita, sendo definidas as vazões de 15, 20 e 25 mL/min utilizadas no planejamento experimental.

3.3 Avaliação da adsorção de chumbo em leito fixo de acordo com o planejamento experimental

A Tabela 2 e a Figura 4 apresentam os resultados experimentais obtidos para cada condição do planejamento experimental.

Tabela 2. Capacidade de adsorção de chumbo em zeólita clinoptilolita em coluna de leito fixo de acordo com planejamento experimental.

VARIÁVEIS/NÍVEIS		(-1)	0	(+1)
Vazão (mL/min)		15	20	25
Concentração inicial (ppm)		400	500	600
Fatores		Resposta		
Nº	Vazão (mL/min)	C ₀ (ppm)	Q (mg Pb/g zeo)	
1	15	400	92,53	
2	15	600	116,0	
3	25	400	93,65	
4	25	600	119,0	
5	20	500	105,15	
6	20	500	106,42	
7	20	500	105,0	

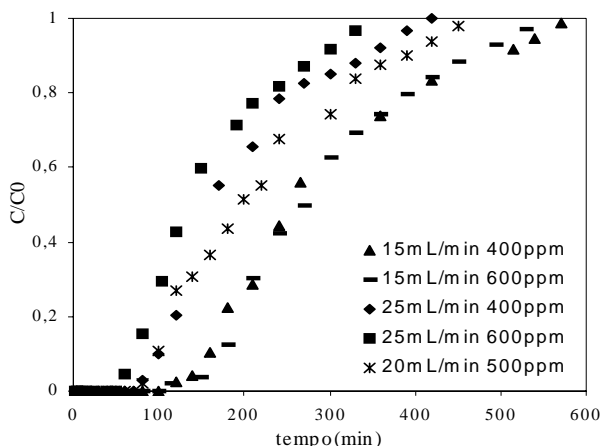


Figura 4. Curvas de ruptura para remoção de chumbo em leito fixo utilizando zeólita clinoptilolita

3.4 Estudo estatístico do planejamento experimental do leito fixo para remoção de chumbo em zeólita

Um estudo através do software STATISTICA 5.0 foi realizado para determinar os efeitos de cada variável investigada no processo. As variáveis concentração inicial e vazão de alimentação, foram comparadas com a resposta capacidade de adsorção conforme dados mostrados na Tabela 2. Os resultados dos efeitos principais no processo de adsorção de chumbo em leito fixo de zeólita clinoptilolita encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3. Estimativa dos efeitos para o processo de adsorção de chumbo em zeólita clinoptilolita em leito fixo com ponto central.

Fator	Efeito	p	Erro padrão do efeito	Intervalo de confiança	
				-95%	+95%
Média	105,4	2,93E-08*	0,25	104,6	106,2
1. C ₀ (ppm)	2,06	0,0524*	0,66	-0,040	4,16
2. Vazão (mL/min)	24,4	4,347E-05	0,66	22,31	26,51
3. Interação 1/2	0,94	0,245	0,66	-1,16	3,040

* Efeito significativo a p<0,05

O modelo de análise proposto pela ferramenta de planejamento fatorial segue uma distribuição normal, dentro de um intervalo de confiança de ± 95%.

Os efeitos assinalados com (*) são estatisticamente significativos. Este fato pode ser melhor visualizado na Figura 5, na qual os valores abaixo de 5% (p<0,05) não são significativos.

Baseado nestes resultados foi proposto um modelo que relaciona a capacidade de adsorção da zeólita para chumbo com os fatores estudados. Obtendo-se a Equação 6 de ajuste.

$$Q_t = 105,39 + 12,205 \times C_0 \quad (6)$$

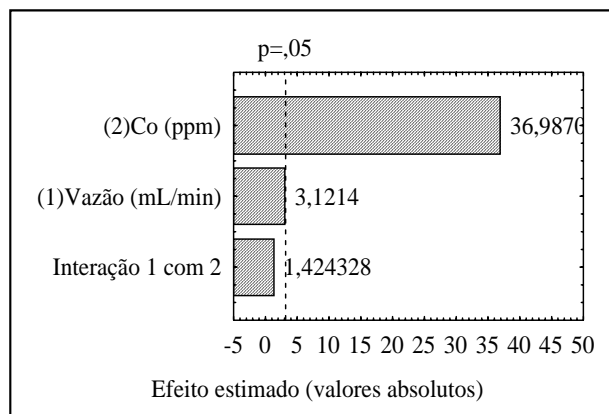


Figura 5. Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados das variáveis para o processo de adsorção de chumbo em zeólita em leito fixo.

É importante observar que este modelo utiliza valor codificado para as variáveis, ou seja, -1, 0 e 1, e ainda, que a equação proposta é válida somente para o intervalo de concentração estudado, de 400 a 600 ppm.

Para avaliar a confiabilidade do modelo proposto, pode-se observar a relação entre o valor previsto pelo modelo e valor observado experimentalmente para Q_t, como pode ser visto na Figura 6.

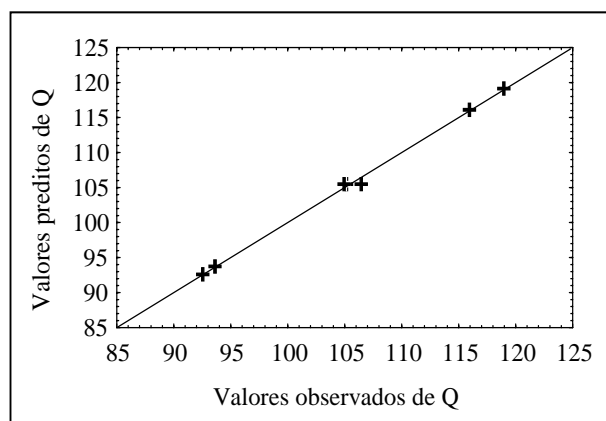


Figura 6. Relação entre as respostas previstas pelo modelo e as respostas observadas para o processo de adsorção em leito fixo

A reta de coeficiente angular unitário da Figura 6 representa a igualdade entre os valores e os pontos assinalados correspondem aos valores observados experimentalmente. A dispersão dos pontos em torno da reta indicada pelo coeficiente de determinação (R²) de 0,989 indica a confiabilidade do modelo. Além disso, a validade do modelo só poderá ser confirmada analisando-se a variância dos resultados, conforme está apresentado na Tabela 4.

Tabela 4. Análise da variância (ANOVA) dos ensaios com ponto central.

Fontes de variação	Soma de quadrados	Grau de liberdade	Quadrados médios	Fcal*
Regressão	595,85	1	595,85	463,06
**Resíduos	6,44	5	1,29	
Falta de Ajuste	5,22	3	1,74	2,86
Erro Puro	1,22	2	0,61	
Total	602,28	6		

$F_{0,95;1;5} = 6,6078 / F_{0,95;2;3} = 19,16$
 *Fcal = F calculado
 **Resíduo = falta de ajuste + erro puro

Pelo teste da distribuição F utilizando os dados da Tabela 4 (ANOVA), verifica-se o F calculado é muito maior que o F tabelado com 1 grau de liberdade para a regressão e 5 graus de liberdade para os resíduos ($F_{0,95;1;5} = 6,6078$), indicando que a regressão é significativa e preditiva com 95% de confiança.

Quanto à falta de ajuste, o F calculado é menor que o F tabelado ($F_{0,95;2;3} = 19,16$), levando a conclusão que o modelo não apresenta falta de ajuste aos dados experimentais.

Portanto, pode-se dizer que o modelo da Equação 6, fornecido pelo planejamento fatorial para o processo estudado, mostrou-se significativo e ajusta bem os dados experimentais.

A Figura 7 apresenta a superfície de resposta obtida para o planejamento da Tabela 2, relacionando as variáveis com a resposta, nos níveis, inferior e superior.

Esta indica que a adsorção de chumbo pela zeólita em coluna somente depende da concentração inicial e a máxima adsorção ocorre com maiores concentrações para qualquer faixa de vazão, nos limites estudados.

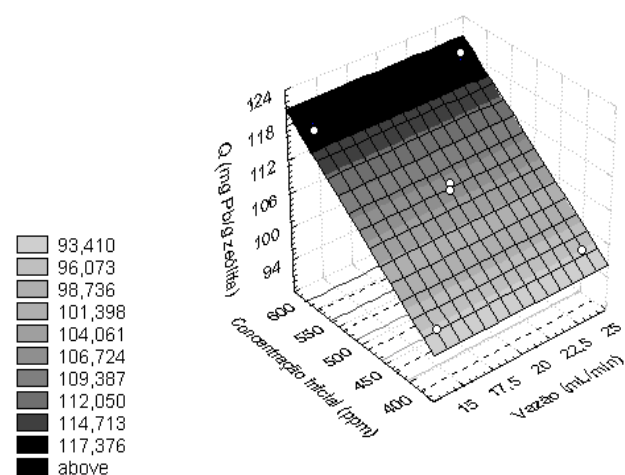


Figura 7. Superfície de resposta para o processo de adsorção de chumbo em zeólita em leito fixo.

3.5 Isotermas obtidas em condição dinâmica

Os dados experimentais foram ajustados nos modelos de Langmuir, Figura 8 e Freundlich, Figura 9, empregando o método de estimação não-linear Quase-Newton do software STATISTICA for Windows[®] versão 5.0. Os parâmetros de equilíbrio estimados, utilizando-se as equações 4 e 5 são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5. Parâmetros obtidos pela regressão não-linear para adsorção de chumbo em zeólita: parâmetros de equilíbrio de Langmuir e Freundlich.

Langmuir		Freundlich			
q_{max} (mg/g)	b (mg/L)	R^2 (%)	K_d	n	R^2 (%)
200,54	0,00223	99,84	5,12	0,49	99,77

Pela análise dos coeficientes de determinação, R^2 , conclui-se que ambas as isotermas representam bem a adsorção de chumbo em zeólita, sendo que a isoterma de Langmuir foi ligeiramente superior ao modelo de Freundlich. Para o modelo de Langmuir a capacidade máxima (Q_{max}) do íon chumbo em formar uma monocamada completa na superfície do adsorvente foi estimada em 200,54 mg de Pb/g de zeólita.

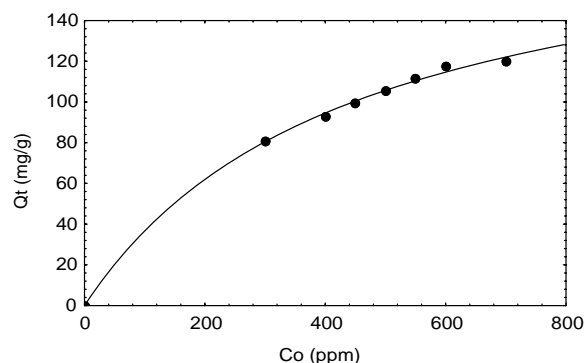


Figura 8. Isotherma ajustada para remoção de chumbo em zeólita. (●) Pontos experimentais e (—) modelo Langmuir.

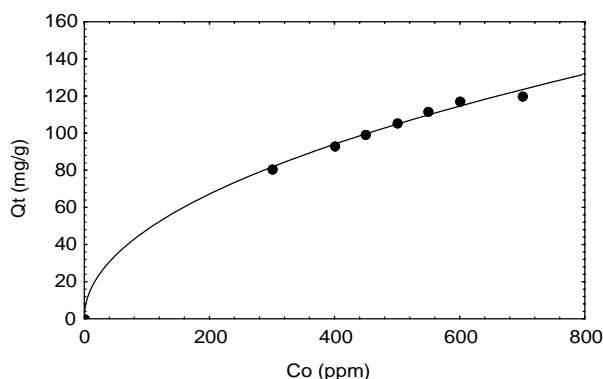


Figura 9. Isotherma ajustada para remoção de chumbo em zeólita. (●) Pontos experimentais e (—) modelo Freundlich.

O formato da curva de isoterma de adsorção de chumbo em zeólita evidencia que o processo é favorável [14] e seletiva para o cátion adsorvido Pb^{2+} . Como a

isoterma exibe um perfil convexo, ela segue a isoterma de Langmuir, admitindo-se que a adsorção se dê sobre a superfície do material, contendo um número finito de idênticos locais de adsorção, e ainda, energias de adsorção uniformes sobre a superfície e nenhuma transmigração de chumbo no plano da superfície.

4 – CONCLUSÕES

A análise de precipitação do metal mostrou que a faixa de pH recomendada para o estudo de adsorção de chumbo situa-se entre os valores de 3 e 5,0, faixa na qual o processo de adsorção é pouco influenciado pelo fenômeno da precipitação.

O estudo dos parâmetros de transferência de massa, assim como as curvas de ruptura indicam que a vazão de operação mais adequada, isto é, aquela que minimiza as resistências difusionais no leito, é 20 mL/min. As curvas de ruptura comprovaram que com o aumento da vazão o ponto de ruptura, o ponto de saturação, a capacidade útil e a capacidade estequiométrica total tendem a ser menores.

O planejamento experimental com ponto central mostra que nas faixas estudadas, a adsorção de chumbo pela zeólita em coluna somente depende da concentração inicial e a máxima adsorção ocorre com maiores concentrações para qualquer faixa de vazão.

O modelo obtido pela metodologia de superfície de resposta, para a capacidade de adsorção, nas faixas de estudo, mostrou-se estatisticamente significativo com 98,9% de confiabilidade.

A remoção de chumbo pela zeólita natural clinoptilolita nas condições investigadas foi favorável, conforme constatado pela isoterma.

Pela análise dos coeficientes de correção, R^2 , a isoterma de adsorção foi bem descrita tanto pelo modelo de Langmuir como pelo modelo de Freundlich com 99% de confiança aos dados experimentais.

A capacidade máxima (Q_{max}) da zeólita clinoptilolita em remover chumbo foi estimada em 200,54 mg de Pb/g de zeólita, segundo ajuste ao modelo de Langmuir.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Balanço mineral Brasileiro, 2001. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/>>. Acesso em: 14 out. 2005.
- [2] D.W. Breck, "Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use", New York: John Wiley & Sons, 1974. 771p.
- [3] V.J. Inglezakis, M.D. Loizidou e H.P. Grigoropoulou, "Equilibrium and kinetic ion studies of Pb²⁺, Cr³⁺, Fe³⁺ and Cu²⁺ an natural clinoptilolite", Water Research, v.36 pp.: 2784-2792, 2002.
- [4] A.A.-H Ali e R. El-Bishtawi, "Removal of lead ions using zeolite tuff", Journal of chemical technology and biotechnology, v.69 pp.: 27-34, 1997.
- [5] L. Curkovic, S. Cerjan-Stefanovic e T. Filipan, "Metal ion exchange by natural and modified zeolites", Water Research, v.31, n.6, pp.:1379-1382, 1997.
- [6] S. Schiewer e B. Volesky, "Modelling of the proton-metal ion exchange in biosorption", Environ. Sci. Technol, v.29 pp.: 3049-3058, 1995.
- [7] G. Blanchard, M. Maunaye e G. Martin "Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites", Water Research, v.18, n.12, pp.:1501-1507, 1984.
- [8] J. Tantet, "Removal of sulphur dioxide from flue gases using hydrophobic zeolites", Master Tesis, The University of New Brunswick, Canada, 1993.
- [9] M. Pansini, C. Colella, D. Caputo, M. De'Gennaro, A. Langella, "Evaluation of phillipsite as cation exchanger in lead removal form water", Microporous Materials, v.5, p.357-364, 1996.
- [10] C.J. Geankoplis "Transport process and unit operations", 3rd ed., PTR Prentice Hall, USA, 1993.
- [11] J.T. Matheickal e Q. Yu "Biosorption of lead from aqueous solutions by marine algae Ecklonia Radiata", Water Science and Technology, v.34, n.9, pp.:1-7, 1996.
- [12] G. A. Zambon, Remoção de (Pb²⁺) utilizando zeólita natural clinoptilolita, Dissertação de Mestrado, FEQ/UNICAMP, Campinas, Brasil, 2003.
- [13] Y. Sag, A. Kaya e T. Kutzal "Biosorption of lead (II) nickel (II) and copper (II) on Rhizopus Arrhizus from binary and ternary metal mixtures.", Separation Science an Technology, v.35, n.16, pp.:2601-2617, 2000.
- [14] S. J. Gregg e K. S. W. Sing, Adsorption, Surface and Porosity. 2nd. ed. 1982.

