



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

**Remoção de Cálcio (II) em solução aquosa por
meio de carvões ativados submetidos a tratamentos
superficiais**

Samara Cinthya Lucena Crispim

*João Pessoa – PB – Brasil
Março/2009*

SAPIENTIA ÆDIFICAT



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

TESE DE DOUTORADO

**Remoção de Cálcio (II) em solução aquosa por
meio de carvões ativados submetidos a tratamentos
superficiais**

Samara Cinthya Lucena Crispim

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, como requisito para obtenção do título de doutor (a) em Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Emerson Freitas Jaguaribe

Co-orientador: Prof. Dr. José Geraldo de Paiva Espínola

SAPIENTIA ÆDIFICAT

C932r Crispim, Samara Lucena.

Remoção de cálcio (II) em solução aquosa por meio de carvões ativados submetidos a tratamentos superficiais / Samara Cinthya Lucena Crispim – João Pessoa, 2009.

127 p. : il.

Orientador: Emerson Freitas Jaguaribe

Co-orientador: José Geraldo de Paiva Espínola

Tese (Doutorado) – UFPB/CCEN

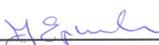
1. Química. 2. Carvão ativado. 3. Endocarpo de coco e cálcio.

Remoção de Cálcio(II) em Solução Aquosa por Meio de Carvão Ativado Submetido a Tratamentos Superficiais.

Aprovada pela banca examinadora:



Prof. Dr. Emerson Freitas Jaguaribe
Orientador/Presidente



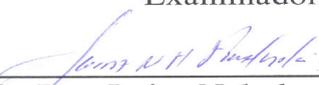
Prof. Dr. José Geraldo de Paiva Espínola
2º. Orientador



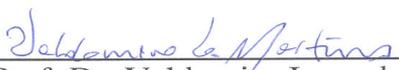
Prof. Dr. César Augusto de Moraes Abreu
Examinador



Profa. Dra. Crislenę Rodrigues da Silva Moraes
Examinadora



Profa. Dra. Luiza Nobuko Hirota Arakaki
Examinadora



Prof. Dr. Valdomiro Lacerda Martins
Examinador

Dedico a

Quem compartilha comigo as dores e alegrias.
Quem me dá forças para concretizar meus objetivos e sonhos.
Quem me faz sentir a pessoa mais especial do mundo.
Quem me ama e me ensina a amar e a ser tudo que sou hoje.
A Minha TUDO DE BOM...que é, e pra sempre será, a minha MÃE.

Ao meu pai, aos meus irmãos Yuri e Igor, aos meus sobrinhos, primos, tios e avós, minha família, o que tenho de mais precioso, que apoiou e compreendeu meus momentos de ausência sempre me amando acima de qualquer coisa.

AGRADECIMENTOS

A DEUS, por tanta graça concedida, presente em todos os momentos da minha vida. Dando-me a oportunidade de trabalhar e crescer frente as dificuldade e desafios da vida.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Emerson Freitas Jaguaribe, que me ofereceu a oportunidade e confiou a mim a realização deste trabalho, crendo sempre na minha capacidade em desenvolvê-lo. Agradeço pela sua amizade, por todo incentivo e compreensão, por todos os ensinamentos concedidos durante esta etapa da minha vida.

Ao Prof. Dr. Jose Geraldo, meu co-orientador, pela ajuda e sugestões para a melhoria e engrandecimento desse trabalho. Admiro-o muito pela sua humildade, inteligência e consciência que sua função é ensinar. Meus sinceros agradecimentos e respeito.

Ao meu eterno incentivador, amigo, conselheiro, Zé Renato, que me proporcionou grande entusiasmo para iniciar o programa de pós-graduação e pela importante contribuição na minha formação como pesquisadora. Serei eternamente grata e espero que estejamos sempre unidos pela força da amizade.

Ao querido Luciano Londres pelos vários artigos impressos, caronas, viagens, conversas, confidências e incentivo, permanente, lembrando-me da minha capacidade. E por não ter deixado, muitas vezes, eu desistir.

A queridíssima Cirlene pelos ensinamentos de vida. Tantas horas de conversa, paciência, carinho, incentivos...fundamentais nessa fase da minha vida.

A minha amiga irmã, Mi, por compartilhar amizade, companheirismo, idealismo!

A minha amiga Liliquinha por todos os desabafos, e todos os momentos de alegria vividos juntas.

Aos amigos do Laboratório de Carvão Ativado: Tiago Galdino, Wagner Melo, M^a José Gomes e Cláudia Queiroz, pela imensa colaboração na fase experimental desta pesquisa. Pelo companheirismo em todos os momentos. Nessa tese tem muito da sabedoria de cada um de vocês... Valeu galera!

A Wagner, o "Juarez", e a Tiago, o "Tiago boy", pelas horas de discussão fundamentais para que o trabalho seguisse. Aprendi muito com os dois. Obrigada por tudo!

A Dr^a. Luciana de Lucena Medeiros, a "PINK", por ter me recebido tão bem no Laboratório de Carvão Ativado. Por ter confiado em mim ao ponto de trocarmos experiências pessoais. Quero deixar registrado que nossa convivência foi de um todo madura. Adoro você!

Aos amigos, engenheiros mecânicos: Adriano, Alexandre, Benilton, Bruno, Cícero e Fagner, que sempre fizeram de tudo pra que os equipamentos

estivessem sempre funcionando. Além de mostrarem-se solícitos em muitos outros momentos.

Aos ex-integrantes do Laboratório de Carvão Ativado: Maryelzy, Jonathas, Karina Porpino, Luiza, Urijatan e Herbert pela amizade e colaborações oferecidas durante a pesquisa.

A D. Nalva pela preocupação, atenção, carinho, orações e, claro, pelo delicioso cafezinho. Sentirei muita falta do seu sorriso largo!

A Prof^a. Dr^a. Conceição Barreto por receber-me como mestranda, pelo carinho e pelo aprendizado frente à disciplina Química Analítica.

Aos Professores Valdomiro Martins e Luiza Arakaki pelas contribuições dadas a tese no exame de qualificação.

Ao Prof. Jackson e seus colaboradores, do Laboratório de Solidificação Rápida, pela concessão do aparelho para a realização das Micrografias Eletrônica por Varredura – MEV.

A CAPES pelo apoio financeiro.

Muito obrigada!

Sumário

RESUMO	xiii
ABSTRACT	i
CAPÍTULO I	
1. Introdução.....	2
CAPÍTULO II	Erro! Indicador não definido.
2. Objetivos.....	9
2.1 Objetivo Geral	9
2.2 Objetivos Específicos	9
CAPÍTULO III	
3. Fundamentos Teóricos	12
3.1 Contaminação e recuperação de recursos hídricos	12
3.1.1 Métodos convencionais de remoção de metais.....	13
3.2 Adsorção.....	15
3.2.1 Teoria da adsorção	15
3.2.1.1 Adsorção Química	16
3.2.1.2 Adsorção Física.....	17
3.2.2 Cinética de adsorção	18
3.2.2.1. Modelos Cinéticos	18
3.2.3 Isotermas de Adsorção	21
3.2.3.1 Isoterma de Langmuir	23
3.2.3.2 Isoterma de Freundlich.....	24
3.2.3.3 Isoterma de BET	25
3.2.4 Variáveis que afetam a adsorção	27
3.2.4.1 Interferência do pH	27
3.2.4.2 Ionização dos grupos funcionais.....	28

3.2.4.3 Interferência das impurezas	29
3.2.4.4 Interferência da temperatura	29
3.2.5 Remoção de metais por adsorção	30
3.2.6 Adsorção em leito fixo	32
3.2.7 Materiais adsorventes	33
3.2.7.1 Carvão Ativado	35
3.2.7.2 Caracterização dos adsorventes	42
CAPÍTULO IV	48
4. Procedimento Experimental	48
4.1 Precursor para os adsorventes	48
4.1.1 Caracterização do precursor	49
4.1.1.1 Análise granulométrica	49
4.1.1.2 Análise térmica	49
4.2. Produção do carvão ativado	50
4.2.1. Ativação química e carbonização	50
4.2.2 Ativação física e carbonização	52
4.3 Lavagem do carvão	52
4.4 Tratamento superficial	53
4.5 Determinações das propriedades químicas e físicas	54
4.5.1 Análise da superfície dos carvões	54
4.5.2 Determinação dos grupos ácidos e básicos da superfície dos carvões por Titulação de Boehm	55
4.5.2.1 Determinação de grupos ácidos	55
4.5.2.2 Determinação de grupos básicos	56
4.5.3 Determinação do pH no ponto de carga zero (pH _{PCZ})	56
4.5.4 Cinzas	58
4.5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	58
4.6 Determinações das condições experimentais da adsorção	59

4.6.1 Experimentos relacionados ao tempo de equilíbrio	59
4.6.2 Influência do pH	60
4.6.3 Isotermas de adsorção	60
4.6.4 Influência da força iônica	61
4.6.5 Efeito da influência da massa do adsorvente	62
4.6.6 Remoção de cálcio em coluna de leito fixo	62
4.6.7 Eficiência de remoção de cálcio.....	63
CAPÍTULO V.....	
5. Resultados e Discussão	
5.1 Análise Termogravimétrica	65
5.2 Determinação das propriedades químicas e físicas.....	66
5.2.1 Resultados de área superficial	66
5.2.2 Determinação dos grupos por titulação de Boehm.....	69
5.2.3 Determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ})	71
5.2.4 Determinação das cinzas	73
5.2.5 Micrografia Eletrônica de Varredura (MEV)	75
5.3. Determinação das condições experimentais	76
5.3.1 Determinação do tempo de equilíbrio	76
5.3.2 Efeito do pH na remoção de Cálcio.....	77
5.3.3 Isotermas de adsorção	79
5.3.4 Força Iônica.....	89
5.3.5 Influência da massa do adsorvente	95
5.4 Ensaios de adsorção em coluna.....	96
CAPÍTULO VI	Erro! Indicador não definido.
6. CONCLUSÃO	99
REFERÊNCIAS	103

Índice de Tabelas

Tabela 1- Classificação de águas naturais, de acordo com a concentração total de sais de cálcio e de magnésio	5
Tabela 2- Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química	17
Tabela 3- Uso de algumas biomassas na remoção de íons metálicos em soluções aquosas	34
Tabela 4- Resultados da área superficial de BET, área e volume de microporos, volume total dos poros e diâmetro médio do poro	67
Tabela 5- Grupos funcionais ácidos e básicos dos carvões obtidos.....	70
Tabela 6- Conteúdo de cinzas de todo os carvões analisados.....	74
Tabela 7- Parâmetros de Freundlich a 27 °C.....	85
Tabela 8- Redução da dureza total e dureza de íons cálcio após passagem por uma coluna com leito fixo a um fluxo de 10 mL.min ⁻¹	97

Índice de Figuras

Figura 1- Percentual de distribuição da água no mundo	3
Figura 2- Tipos de isotermas de adsorção.....	22
Figura 3- Corte longitudinal das partes constituintes do fruto do coqueiro	39
Figura 4- Estruturas dos principais constituintes das poliozes.....	40
Figura 5- Estrutura química da celulose. Em destaque a unidade repetitiva (celobiose).....	41
Figura 6- Principais grupos funcionais encontrados nas superfícies dos carvões.....	44
Figura 7- Termobalança SHIMADZU modelo TGA-50 e periféricos.....	50
Figura 8- Visão do forno elétrico	51
Figura 9- Microporosímetro ASAP 2010 do LCA	55
Figura 10- Coluna de leito fixo	63
Figura 11- Curva de TG/DTG do endocarpo in natura com fluxo de 20 mL.min ⁻¹ em atmosfera de nitrogênio.....	66
Figura 12- Isotermas de adsorção de N ₂ dos carvões ativados ativados quimicamente.....	68
Figura 13- Isotermas de adsorção de N ₂ dos carvões ativados ativados fisicamente	69
Figura 14- Determinação do Ponto de Carga Zero (pH _{PCZ}) e cargas superficiais, com NaCl 0,1 mol L ⁻¹	72
Figura 15- Determinação do Ponto de Carga Zero (pH _{PCZ}) e cargas superficiais do CAQ7 e CAF3, com NaCl 0,01 mol L ⁻¹	73
Figura 16- Porcentagem de cinzas nos carvões	74
Figura 17- Micrografias obtidas através do MEV da superfície dos carvões (a) CAQ3, (b) CAQ7 e (c) CAQ10	75

Figura 18- Micrografias obtidas através do MEV da superfície dos carvões (a) CAF3, (b) CAF7 e (c) CAF10.....	75
Figura 19- Cinética de adsorção dos carvões estudados.....	77
Figura 20- Influência do pH na adsorção dos íons cálcio.....	79
Figura 21- Isotermas dos carvões ativados quimicamente.....	80
Figura 22- Isotermas dos carvões ativados fisicamente.....	80
Figura 23- Isotermas de adsorção dos carvões: (a) CAQ3, (b) CAQ7 e (c) CAQ10 com e sem adição de NaCl, pH 7.....	90
Figura 24- Isotermas de adsorção dos carvões: (a) CAF3, (b) CAF7 e (c) CAF10 com e sem adição de NaCl, pH 7.....	91
Figura 25- Isotermas de adsorção do carvão CAQ7, pH 4, sob a influência de intensidades de força iônica diferentes.....	92
Figura 26- Isotermas de adsorção do carvão CAQ7, pH 7, sob a influência de intensidades de força iônica diferentes.....	93
Figura 27- Isotermas de adsorção do carvão CAQ7, pH 9, sob a influência de intensidades de força iônica diferentes.....	93
Figura 28- Isotermas de adsorção do carvão CAF3, pH 4, sob a influência de diferentes intensidades de força iônica.....	94
Figura 29- Isotermas de adsorção do carvão CAF3, pH 7, sob a influência de diferentes intensidades de força iônica.....	94
Figura 30- Isotermas de adsorção do carvão CAF3, pH 9, sob a influência de diferentes intensidades de força iônica.....	95
Figura 31- Influência da massa de carvão na adsorção de cálcio.....	96

Siglas e Símbolos

BET – Brunauer-Emmet-Telle

CA – Carvão Ativado

CAQ3 – Carvão ativado quimicamente submetido a tratamento superficial com H_3PO_4

CAQ7 – Carvão ativado quimicamente

CAQ10 – Carvão ativado quimicamente submetido a tratamento superficial com NaOH

CAF3 – Carvão ativado fisicamente submetido a tratamento superficial com H_3PO_4

CAF7 – Carvão ativado fisicamente

CAF10 – Carvão ativado fisicamente submetido a tratamento superficial com NaOH

JIS – Japanese Industrial Standard

pK_a - Potência de Constante Ácida

k_F – Constante de Freundlich

k_L – Constante de Langmuir

LCA – Laboratório de Carvão Ativado

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

PCZ - Ponto de Carga Zero

pH_{PCZ} – pH do ponto de carga zero

TGA – Análise Termogravimetria

C_0 - Concentração inicial do adsorvato (mg/L)

C_e - Concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L)

Q – Capacidade de adsorção (mg/g)

Q_e - Capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g)

K_1 - Constante de pseudo-primeira ordem (1/ min)

K_2 - Constante de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)

K_i - Constante de difusão ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)

m_s - Massa do adsorvente em gramas (g)

TÍTULO: Remoção de Ca(II) em solução aquosa por meio de carvão ativado submetidos a tratamentos superficiais.

por Samara Cinthya Lucena Crispim

ORIENTADOR: Prof. Dr. Emerson Freitas Jaguaribe

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. José Geraldo de Paiva Espínola

RESUMO

A salinização dos recursos hídricos agrava a pouca disponibilidade de água que serve ao consumo humano. Afeta também, diretamente, as indústrias com as incrustações provocadas pelos carbonatos (dureza) nas tubulações de caldeiras e trocadores de calor, causando ineficiência nos processos. Os métodos clássicos disponíveis de remoção, ou de abrandamento de dureza, agregam complexos procedimentos. Este trabalho discute uma técnica de amolecimento de água utilizando carvões ativados, CA, produzidos a partir de endocarpo de coco da baía, ativados quimicamente com ácido fosfórico e fisicamente com vapor d'água. Os Carvões foram submetidos a um tratamento químico superficial, após a carbonização, para adaptação de polaridades do adsorbato ao adsorvente, dando origem aos carvões CAF3, CAF7, CAF10, CAQ3, CAQ7 e CAQ10. Os sólidos foram caracterizados por adsorção de N₂ (área superficial de BET), e por Micrografia Eletrônica de Varredura (MEV). Além das determinações de pH_{PCZ}, cinzas e grupos funcionais pelo método de Boehm. A remoção de Ca (II) foi estudada em batelada e em coluna de leito fixo, utilizando solução sintética de CaCO₃. Todos os carvões removeram Ca (II), na seguinte ordem de eficiência: CAF3 > CAQ7 > CAF7 > CAQ3 = CAF10 > CAQ10. O melhor desempenho foi do CAF3, carvão ativado fisicamente com tratamento superficial com ácido, pH 7, e usando uma massa de 0,8 g. Nestas circunstâncias a eficiência foi de 93 %, após 10 min de contato.

Palavras - chave: *Abrandamento, Carvão ativado, Endocarpo de coco e Cálcio*

TÍTULO: Removal of Ca(II) from aqueous solution by superficially treated activated carbons.

por Samara Cinthya Lucena Crispim

ORIENTADOR: Prof. Dr. Emerson Freitas Jaguaribe

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. José Geraldo de Paiva Espínola

ABSTRACT

Salinity contaminates hydric resources jeopardizing the already scarce world reserves of drinking water, and affects industries as a result of calcium carbonates precipitation in boiler tubes, and heat exchangers, leading to inefficiency in the heat transfer processes. The available classic methods of removal, or softening of the water hardness, are associated with complex procedures. In this paper, a water softening technique using activated carbon from coconut shells, chemically activated with phosphoric acid, or physically activated with water vapor is discussed. After carbonization, activated carbons, AC, were submitted to a superficial chemical treatment to change their surface polarities, affecting the adsorption of Ca (II). The adsorbates were characterized by N₂ adsorption (BET superficial area), Scanning Electron Microscopy (SEM), PZC, ashes, and determination of functional groups by Boehm titrations. The removal of Ca (II) from a solution of CaCO₃ was conducted using a batch process, and a small-scale fixed bed column filled with AC. It was noticed that all AC have removed Ca (II). The order of effectiveness on the removal of the AC was CAF3 > CAQ7 > CAF7 > CAQ3 ≅ CAF10 > CAQ10. The best result was achieved by CAF3 chemically treated, at neutral pH, using a mass of Ca (II) equal to 0,8 g. After a 10 min of contacted period the removal efficiency attained 93 %.

Key words: Hard water softening, Activated carbon, Coconut shell, Calcium Carbonate

Capítulo I

Introdução

1. Introdução

A água torna-se, dia a dia, um bem raro e valioso, a despeito da perenidade do ciclo hidrológico.

A terra possui mais de 70% da sua superfície coberta por água, sendo que 97,5% se encontra nos oceanos e mares. Esse imenso volume é, portanto, de água salgada, imprópria para o consumo humano. Os outros 2,5% restantes são de água doce, dos quais 70% formam as geleiras. Como se pode observar na Figura 1, apenas 0,4% da água doce está disponível na atmosfera e na superfície terrestre (rios, lagos, represas, etc.) (MANAHAN, 2000; ALMEIDA E RIGOLIM, 2003). Embora, diminuta, esta fração se encontra fortemente ameaçada por um dos principais problemas que afetam o meio ambiente, isto é, a poluição química, decorrente dos despejos residenciais e industriais (AGUIAR et al., 2002). Concorrem, também, para a poluição os inseticidas e fertilizantes empregados na agricultura, os esgotos sanitários e os resíduos domésticos (FREIRE, 2000; ZOUBOULIS et al., 2004; BLÁZQUEZ et al., 2005; KUMMIRER, 2008).

A poluição aquática interfere de tal forma na biosfera que impede o desenvolvimento da flora, da fauna e, logo, do próprio homem.

Fonte: Adaptado e modificado de Coelho, 2003

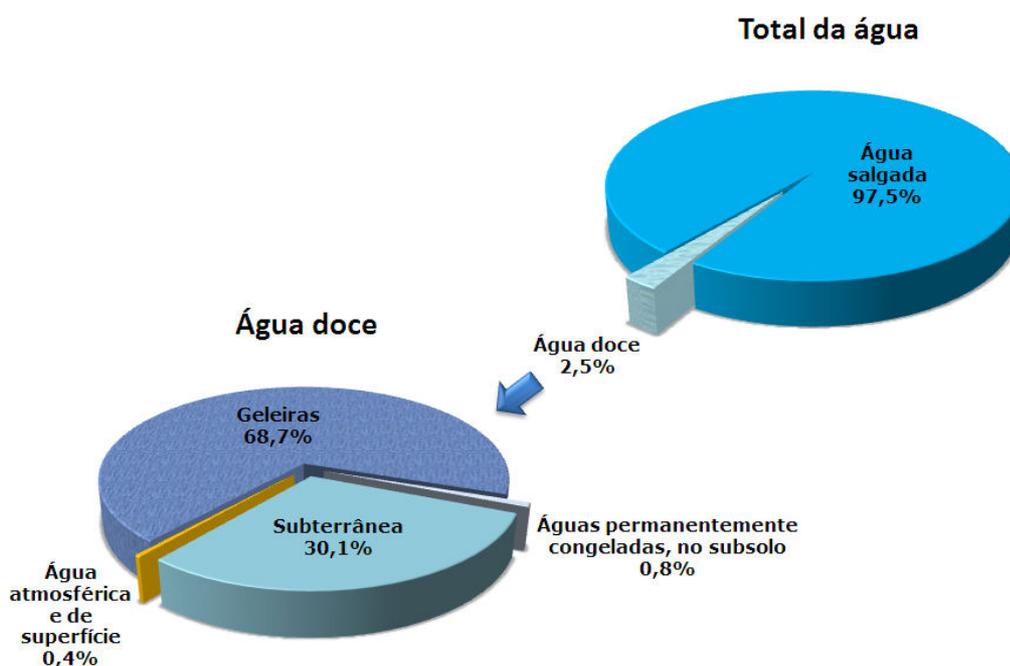


Figura 1- Percentual de distribuição da água no mundo

Em muitas regiões no mundo, a exemplo do que ocorre no nordeste brasileiro, a escassez desse líquido se deve a má distribuição anual das chuvas, que provoca as secas e impede o progresso e o bem estar de sua população. Como saída se recorre à perfuração de poços artesianos para o suprimento (COELHO, 2003).

Sendo a água um ótimo solvente, quando precipita em forma de chuva dissolve os gases existentes na atmosfera (gás carbônico e oxigênio). Ao atingir a terra, parte dela se escoia sobre a superfície, e a outra parcela se infiltra, e ou é evaporada. A água que escoia sobre a superfície, e aquela que se infiltra vão dissolvendo, em sua trajetória, os minerais existentes, como, por exemplo, os carbonatos de cálcio e magnésio (MANAHAN, 2000). Água

com altos teores desses sais é denominada de água dura. Na maioria dos casos, a presença destes sais não tem significado sanitária, ou seja, não influem na sua potabilidade. Porém, os cátions metálicos dissolvidos em água podem trazer prejuízos econômicos (WHO, 2004). Assim, para se evitar ou reduzir inconvenientes, os suprimentos públicos de água são abrandados, ou seja, têm suas durezas aquebrantadas. Estes tratamentos permitem a economia de sabão e detergentes; reduzem o trabalho e o desgaste na lavagem; melhoram a qualidade da água de banho, satisfazendo exigências estéticas e, não interferem, negativamente, no paladar (BABBTITT et al., 1973).

Nas indústrias, interações entre pH, a alcalinidade, temperatura e outros agentes, podem causar deposição de sais insolúveis, e a formação de crostas no interior de tubulações, sistemas de tratamento e distribuição, caldeiras e outros equipamentos (WHO, 2004).

No Brasil a concentração máxima permitida de dureza em água potável para consumo humano é de 500 mg L^{-1} , de acordo com a portaria 518 de 25 de março de 2004, do Ministério da Saúde.

A classificação geral de uma água, de acordo com a concentração de sais de cálcio e de magnésio, é dada pela Tabela 1.

Tabela 1- Classificação de águas naturais, de acordo com a concentração total de sais de cálcio e de magnésio

Classificação	Concentração como CaCO ₃ (mg L ⁻¹)
Águas moles	< 50
Águas moderadamente moles	50 a 100
Águas levemente duras	100 a 150
Águas moderadamente duras	150 a 250
Águas duras	250 a 350
Águas muito duras	> 350

Fonte: Lagelier, 1946

O tratamento convencional de efluentes contendo metais envolve processos químicos, físicos e biológicos (MEENA 2005; PINO, 2005; BO ZHU, 2008). O método mais utilizado no abrandamento de água é a precipitação química seguida de sedimentação e de filtração (SANTOS, 1976). Contudo, essa técnica é inadequada para a descontaminação de grandes volumes de efluentes contendo metais em reduzidas concentrações, devido à baixa eficiência operacional e aos elevados custos destes processos. Outra técnica usada no amolecimento é a troca de cátions por resinas, aplicada essencialmente em águas com baixa concentração de dureza.

A literatura especializada é relativamente escassa em trabalhos apresentando, ou discutindo, diferentes processos sobre a remoção de cálcio. Sousa, J. (2007) a estudou em efluentes de indústrias de papel, por precipitação/coprecipitação. Verificou que componentes, tais como, carbonato, bicarbonato, sulfato e caulim, interagem com o cálcio presente, interferindo no processo de coprecipitação e coagulação. Observou, também, que em pH 10, o ácido húmico prejudicava a remoção de cálcio, atuando

como dispersante. A eficiência de remoção do cálcio, neste processo, alcançou valores satisfatórios (75 a 87%).

A modificação química do bagaço de cana-de-açúcar e celulose usando EDTA anidro foi aplicada na adsorção de cálcio, e de outros metais em solução, por Jr. Karnitz (2007). O autor concluiu, através do estudo cinético para o Ca^{+2} , que o equilíbrio ocorria em menos de 10 min. Com relação ao efeito do pH, observou-se que a adsorção tornou-se mais significativa para valores de pH maiores do que 3,5. As isotermas deste cátion mostraram concordância com o modelo de Langmuir.

Métodos alternativos para remoção de metais vêm sendo estudados, a exemplo da osmose reversa, da eletrodialise, da ultrafiltração e da adsorção com bioadsorventes (MEENA et al., 2005; SPINELLI et al., 2005; BO ZHU, 2008). Particularmente, a adsorção vista como forma menos convencional (AHMEDNA et al., 2004; EL- ASHTOUKHY, 2008), apresenta vantagens pela baixa geração de resíduos, fácil recuperação dos metais e a possibilidade de regeneração do adsorvente (KADIRVELU et al., 2001; KOBYA et al., 2005; CHAKRAVARTY, 2008).

A adsorção tem se destacado como um processo de separação, principalmente, pela sua alta seletividade em nível molecular, permitindo a separação de diferentes componentes. Nesse processo o parâmetro mais importante é a capacidade de remoção dos poluentes, a qual dependerá dos seguintes fatores: as propriedades do adsorvente (geometria, tamanho molecular, polaridade, hidrofobicidade); condições da dissolução (pH, temperatura, concentração do poluente, força iônica e os solutos competitivos), e das características do carvão (área superficial, grupos funcionais, ponto de carga zero) (SOTEJO et al., 2002). Estas características adsortivas, por sua vez, dependem da natureza da matéria-prima e do processo de produção utilizados (AYGUN et al., 2003).

O processo de adsorção empregando o carvão ativado como material adsorvente é reconhecidamente eficiente, e muito utilizado no tratamento de efluentes domésticos e industriais, no refinamento de açúcar, no processamento de alimentos; purificação do ar (TUROV et al., 2002), e como catalisador (SHEN et al., 2003), etc. Contudo, há pouca informação no que tange sua aplicação no abrandamento de águas.

Este trabalho investiga a possibilidade de se utilizar carvões ativados, CA, na redução do teor de cálcio (Ca^{2+}) de águas duras. A matéria prima utilizada na fabricação dos CA foi o endocarpo de coco da baía (quenga). Este insumo provém de subprodutos da agroindústria, o que poderá reduzir custos industriais e dar ensejo a que processos de tratamento, ou de controle de qualidade da água, em países em desenvolvimento, venham a ser mais acessíveis (WARHURST et al., 1997; AHMEDNA et al., 2000).

Com a finalidade de tornar a apresentação deste estudo a mais didática possível, ele foi dividido em seis capítulos. Assim, além desta Introdução que compõe o Capítulo 1, seguem: o Capítulo 2, com os objetivos; o Capítulo 3, intitulado Fundamentos teóricos; o Capítulo 4, onde são descritos a produção do CA, as análises físico-químicas e os sistemas usados na remoção do íon cálcio; o Capítulo 5, nomeado "Resultados e discussão", e, finalmente, o Capítulo 6: Conclusão.

Capítulo II

Objetivos

2. Objetivos

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem por objetivo descrever a produção de carvões obtidos a partir do endocarpo de coco da baía, e o emprego desses carvões como adsorventes do íon cálcio, em soluções aquosas sintéticas, via batelada, ou em coluna.

2.2 Objetivos Específicos

- Elaborar programações e produzir, a partir delas, os carvões, ativados quimicamente com H_3PO_4 e fisicamente com vapor d'água.
- Promover o tratamento superficial, supostamente adequado à remoção de cálcio, dos carvões produzidos.
- Caracterizar o carvão ativado, determinando suas propriedades superficiais (área de BET, volume e área de microporos, etc.) e físico-químicas (pH, cinzas, e tipos de grupos ácidos e básicos do CA);

- Avaliar a eficiência de tratamentos químicos nos carvões produzidos, na remoção dos íons metálicos de Ca^{2+} , via processo de batelada;
- Estudar o equilíbrio de adsorção dos íons Ca^{2+} , em solução sintética;
- Avaliar o mecanismo de adsorção dos íons envolvidos no processo, aplicando-se os modelos de Langmuir e Freundlich;
- Observar o efeito da massa do adsorvente, da concentração do adsorbato, do pH e da força iônica, na remoção do supramencionado íon;
- Fazer uso dos adsorventes que produziram melhores resultados, no estudo em batelada, e em coluna de leito fixo, utilizando solução sintética.

Capítulo III

Fundamentos Teóricos

3. Fundamentos Teóricos

3.1 Contaminação e recuperação de recursos hídricos

A água é o único composto químico que pode ser identificado no meio ambiente nos três estados físicos (sólido, líquido e gasoso), sendo o único líquido inorgânico encontrado na natureza. Quando isenta de impurezas, é um líquido incolor, inodoro, insípido e transparente (PEREIRA, 1998). Uma vez que se trata de um solvente por excelência, facilmente se torna impura.

Diversos efluentes industriais contendo metais têm sido descartados no meio ambiente. Estes metais quando lançados, sem tratamento, em rios e mananciais, podem contaminar o meio ambiente, e tornarem-se biocumulativos na cadeia alimentar (KUMAR, 2006). A presença de íons metálicos em excesso nos corpos d'água é uma ameaça potencial à saúde, à fauna e a flora, em razão de muitos deles possuírem natureza carcinogênica e tóxica (JOHNSON et al., 2002; GUPTA e ALI, 2004).

O estabelecimento de leis ambientais mais rígidas, bem como o de normas para o lançamento de efluentes, vem ajudando a diminuir o quadro de descarte de rejeitos industriais, fazendo com os limites máximos permitidos pela resolução CONAMA Nº 357/05, possam em breve ser atingidos. Esta resolução estabelece, a nível nacional, a classificação dos corpos de águas receptores, e fornece padrões de qualidade de água, e de efluentes.

A poluição de um meio aquático causa alterações nas características físicas (turbidez, cor, temperatura, viscosidade, tensão superficial), químicas (carência química de oxigênio, pH, acidez, alcalinidade, oxigênio dissolvido,

nível de toxicidade, nutrientes) e biológicas, que comprometem a qualidade da água (MANAHAN, 2000; BARROS et al., 2007). Entre os vários contaminantes, os metais pesados e os compostos orgânicos recebem especial atenção, já que são extremamente tóxicos para uma variedade de organismos, mesmo quando encontrados em concentrações muito baixas.

3.1.1 Métodos convencionais de remoção de metais

As indústrias realizam, na maioria das vezes, o tratamento de seus despejos, antes dos mesmos serem lançados nos corpos d'água. E como ocorrem com outros agentes poluidores, os processos de remoção de metais pesados visam à adequação das descargas líquidas aos padrões de qualidade ambiental exigidos pela legislação. Dentre os principais tratamentos realizados pelas indústrias estão: precipitação química, coagulação, troca iônica, osmose reversa, eletrodialise, e adsorção com carvão ativado (ORTIZ, 2000; GASPAR, 2003; PINO, 2005; MEENA et al., 2005).

Algumas dessas técnicas têm sido utilizadas em conjunto com novas tecnologias como a biossorção e a bioacumulação, buscando-se reduzir o custo, e aumentando a eficiência da remoção dos metais (BOULDING, 2004).

A precipitação química é um processo de remoção de metais dos mais utilizados, por ser de baixo custo. As espécies dissolvidas são precipitadas na forma de sal, através da mudança de pH, utilizando-se um reagente químico (MASTERTON et al., 1985). Quando a precipitação é feita com o cálcio, geralmente, não se permite obter níveis de concentração ótimos e adequados ao meio ambiente, apresentando dificuldade na separação, geração de lodo tóxico, e, ao exigir repetições, torna-se indesejável por elevar custos. Finalmente, a precipitação química com cálcio incrementa a

dureza nas águas tratadas (ZOUBOULIS et al., 2004), o que deve ser evitado.

A troca iônica emprega resinas que permuta os íons presentes em solução, por meio de uma reação química, e os acumulam. Em decorrência, faz-se necessário a aplicação de ácidos ou bases, para que estas possam ser regeneradas e usadas novamente (VOLESKY, 2004). Estas resinas possuem alto custo, e são bastante sensíveis às partículas.

A osmose inversa é uma técnica que se baseia na aplicação de pressões elevadas a uma solução concentrada, levando o solvente a passar por uma membrana semipermeável para uma região de solução diluída (OLIVEIRA, 1993). As membranas semipermeáveis em virtude de suas particularidades têm sido alvo de estudos por parte de diversos investigadores (BODÁLO et al., 2005; DAS et al., 2006). A utilização destas membranas permite a obtenção de efluentes finais com níveis de concentração de metais muito baixos, apresentando, no entanto, custos de operação e de investimento, muito elevados. Após este tratamento a água pode ser reutilizada como se não houvesse sido contaminada (HAYASHI, 2001).

Na eletrodialise os componentes iônicos de uma solução são separados através do uso de uma membrana semipermeável de seletividade iônica. A aplicação de um potencial elétrico entre dois eletrodos causa uma corrente elétrica que passa através da solução, produzindo a migração dos cátions em direção ao eletrodo negativo, e dos ânions, para o eletrodo positivo (GASPAR, 2003).

A adsorção baseia-se no princípio de que uma superfície sólida em contato com uma solução tem tendência a acumular uma camada superficial de moléculas de soluto, devido ao desequilíbrio de forças superficiais existentes (QUINTELAS, 2001).

3.2 Adsorção

3.2.1 Teoria da adsorção

Processo espontâneo em que há transferência de um determinado elemento ou substância de uma fase líquida para a superfície de uma fase sólida (BLANCO, 2001; XU et al., 2002; MOREIRA, 2004; PINO, 2005). A espécie que se acumula na interface do sólido é denominada adsorbato e a superfície sólida na qual o adsorbato se acumula de adsorvente (Jr. CAVALCANTE, 1998).

Segundo Letterman (1999) a adsorção de moléculas pode ser representada como uma reação química (1).



No processo de adsorção sólido-líquido, a transferência do soluto é caracterizada por transferência de massa ou difusão intrapartícula ou, ainda, ambos. Sendo descrita por três etapas consecutivas: transporte de massa através de uma camada ou filme líquido estagnado ao redor da partícula adsorvente; transferência de massa dentro da estrutura interna do sólido poroso até os sítios de adsorção; ocorrência da adsorção nos sítios. A transferência de massa ocorre nos instantes iniciais, e a difusão pode ocorrer muitas horas depois, dependendo da estrutura interna do adsorvente (CRINI, 2005).

A adsorção pode ter lugar em uma única camada de moléculas (adsorção unimolecular ou monomolecular), ou também pode ocorrer em diversas camadas (adsorção multimolecular) (CIOLA, 1981).

Alguns fatores afetam a adsorção. Entre eles estão: os tipos de estruturas dos poros; as propriedades do adsorvente e os grupos funcionais que desempenham papel importante no mecanismo, e na capacidade de adsorção (TSHANG et al., 2007); a solubilidade do soluto, o pH do meio; a temperatura; o tempo de contato, e a agitação (FOUST et al., 1980).

Os fenômenos adsorptivos são, em geral, classificados quanto às forças condutoras do processo, em dois tipos: adsorção química e adsorção física.

3.2.1.1 Adsorção Química

A adsorção química (quimissorção) envolve a interação química entre o adsorbato e o sólido adsorvente, conduzindo à formação de um composto químico de superfície, ou complexo de adsorção (RUTHVEN, 1997). Durante este processo as moléculas removidas são ligadas à superfície do sólido, de modo que, somente, a camada superficial reage, e as camadas internas do adsorvente permanecem inutilizadas (RODRIGUES, 2004). Em muitos casos a adsorção é irreversível, e é difícil de separar o adsorbato do adsorvente (FOUST et al., 1980).

3.2.1.2 Adsorção Física

Por outro lado, a adsorção física ocorre quando as moléculas são retidas na superfície de um sólido, devido à existência de forças físicas, em especial a de Van der Waals (CIOLA, 1981).

Na adsorção física nenhuma ligação é quebrada ou feita, e a natureza química do adsorbato é inalterada, portanto, é uma adsorção não-específica (ORTIZ, 2000). Esse tipo de adsorção é de caráter reversível (DABROWSKI, 2001).

Na Tabela 2, estão descritas as principais diferenças entre adsorção física e química:

Tabela 2- Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química

Adsorção física	Adsorção química
Causada por forças de Van der Waals.	Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes.
Não há transferência de elétrons.	Há transferência de elétrons.
Calor de adsorção = 2 - 6 kcal/mol	Calor de adsorção = 10 - 200 kcal/mol.
Fenômeno geral para qualquer espécie.	Fenômeno específico e seletivo.
A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção.	A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento a temperatura acima da de adsorção.
Formação de multicamadas abaixo da temperatura crítica.	Somente há formação de monocamadas.
Acontece somente abaixo da temperatura crítica.	Acontece também a altas temperaturas.
Lenta ou rápida.	Instantânea.
Adsorvente quase não é afetado.	Adsorvente modificado na superfície.

Fonte: Coutinho, 2001.

3.2.2 Cinética de adsorção

A cinética permite determinar a quantidade de soluto que é retirado de uma solução com relação ao tempo, o que é de grande importância quando se deseja projetar um sistema de tratamento de efluentes por adsorção (SENGIL e OZACAR, 2005).

Como já citado no item 3.2.1, vários mecanismos controlam o processo de adsorção. Portanto, se faz necessário avaliar tais mecanismos através de modelos cinéticos. Na literatura encontram-se mais de vinte cinco modelos cinéticos. Destes, os mais usuais são os modelos de pseudo primeira-ordem, de pseudo segunda-ordem e difusão intrapartícula.

3.2.2.1. Modelos Cinéticos

3.2.2.1.1 Cinética de Pseudo 1ª ordem

A Equação (2) foi à primeira proposta por Lagerdreen (HO e MCKAY, 1999; MOHAN et al., 2006) para a velocidade de adsorção de um sistema sólido/líquido, baseado na capacidade do sólido. Esta é uma das equações mais usadas para a velocidade de adsorção de soluto, em solução líquida.

$$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{K_1 t}{2,303} \quad (2)$$

onde q_e e q são as quantidades de metal adsorvida (mg.g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente; K_1 é a constante de velocidade de adsorção (min^{-1}). As constantes K_1 e q podem ser calculadas a partir da inclinação da reta do gráfico $\log (q_e - q)$ versus t .

3.2.2.1.2 Cinética de Pseudo 2ª Ordem

Baseada na adsorção de equilíbrio, a equação pseudo 2ª ordem pode ser expressa na forma da Equação (3) (HO e MCKAY, 1999; AZZIAN, 2004; SENGIL e OZACAR, 2005).

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (3)$$

onde K_2 é a constante de velocidade de pseudo segunda-ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$), q_e e q são as quantidades de metal adsorvida (mg.g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t (min).

A partir das retas do gráfico de t/q versus t , os valores das constantes K_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) e q_e (mg.g^{-1}) podem ser calculados. Ao contrário do modelo cinético de primeira ordem, não há necessidade do conhecimento de algum parâmetro prévio e este modelo prevê o comportamento sobre o período completo da adsorção e está de acordo com um mecanismo de adsorção responsável pela etapa controladora da velocidade (HO e MCKAY, 1999).

A constante K_2 é usada para se calcular a velocidade de adsorção inicial h ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), para $t = 0$, como segue na Equação (4):

$$h = K_2 \cdot q_e^2 \quad (4)$$

3.2.2.1.3 Cinética da Difusão Intrapartícula

Quando os processos de adsorção não são definidos pelas teorias supracitadas, aplica-se o modelo da difusão intrapartícula. De acordo com Weber e Morris, 1963, se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorbato varia com a raiz quadrada do tempo. Assim, o coeficiente de difusão intrapartícula (K_i) pode ser expresso pela Equação (5):

$$K_t = \frac{q}{t^{0,5}} \quad (5)$$

onde q é a quantidade de metal adsorvida, e t é o tempo de agitação.

O valor de K_i ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{0,5}$) pode ser obtido da inclinação da curva do gráfico q ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) versus $t^{0,5}$ ($\text{min}^{0,5}$). Estudos prévios mostram que o gráfico pode apresentar uma multi-linearidade, a qual caracteriza os diferentes estágios na adsorção: transferência de massa externa seguida por difusão intrapartícula no macro, meso e microporos (ALLEN et al., 1989).

3.2.3 Isotermas de Adsorção

Quando um adsorvente está em contato com um fluido que possui uma determinada composição específica, o equilíbrio da adsorção acontece depois de um determinado período de tempo. Neste estado, a relação entre a quantidade adsorvida Q_e e a concentração da fase fluida C_{eq} , a uma dada temperatura, é chamada de isoterma de adsorção. Essas são utilizadas, para avaliar a capacidade de diferentes carvões ativados para adsorver um determinado íon.

Portanto, as isotermas constituem a primeira informação experimental, que se utiliza para escolher entre diferentes carvões, o mais apropriado para uma aplicação específica. Os estudos de adsorção em condições estáticas se complementam com estudos de cinética de adsorção para determinar a resistência à transferência de massa e o coeficiente efetivo da difusão, assim como estudos de adsorção em coluna (CASTILLA, 2004; ROOSTAEI et al., 2004).

Dependendo do sólido adsorvente, existem vários tipos de isotermas. Contudo, a maioria destas isotermas pode ser agrupada em 5 classes, ver Figura 2, isto é, nos tipos de I a V, da classificação originalmente proposta por Brunauer, Emmett and Teller (GREGG e SING, 1982). Na Figura 2 se vê os cinco tipos de isotermas. Cada tipo depende da formação porosa existente: Isoterma do tipo I está relacionada à adsorção em microporos, limitada a poucas camadas moleculares, onde os poros excedem um pouco o diâmetro molecular do adsorbato; Isotermas do tipo II e IV são os tipos mais encontrados em medidas de adsorção, ocorrem em sistema não poroso ou com poros no intervalo de mesoporos ou macroporos. O ponto de inflexão da isoterma corresponde à ocorrência da formação da primeira camada

adsorvida, que recobre toda a superfície do material; a isoterma do tipo IV indica a presença de microporos associados à mesoporos (RODELLA, 2001); Finalmente, isotermas do tipo III e V estão relacionadas a interações muito fracas, em sistemas contendo macro e mesoporos. Deste modo, as moléculas do gás adsorvido têm maior afinidade umas com as outras do que com a superfície do sólido, prejudicando a análise da área superficial e da porosidade.

Fonte: Brunauer et al (1938)

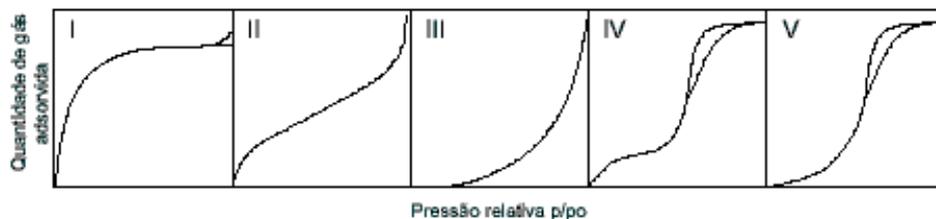


Figura 2- Tipos de isotermas de adsorção

Muitas equações teóricas, ou semi-empíricas, foram desenvolvidas para interpretar ou prever as isotermas. Dentre os modelos mais utilizados, destacam-se os de Langmuir e Freundlich (CLOONEY, 1999; RODRIGUES, 2004). Porém, existem outros modelos de isotermas de adsorção mais complexos como: Radke e Prausnitz, Redlich-Peterson, Brunauer-Emmett e Teller (BET), Dubinin-Raduchkevich (MCKAY, 1996; CLOONEY, 1999).

3.2.3.1 *Isoterma de Langmuir*

Este é o modelo mais simples das isotermas de adsorção. A teoria de Langmuir admite que as forças que atuam na adsorção são de natureza semelhante as que envolvem combinação química. Considera-se implicitamente que: o sistema é ideal; as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados, com adsorção em monocamada em superfície homogênea; cada sítio pode acomodar somente uma, entidade adsorvida; a energia da entidade adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença, ou ausência, de outras entidades adsorvidas nos sítios vizinhos, ou seja, apresenta interação desprezível entre as moléculas adsorvidas (LASTOSKIE et al, 1993).

A forma da isoterma utilizada com maior freqüência pode ser expressa, pela Equação (6):

$$q_e = \frac{q_{\text{máx}} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (6)$$

q_e = Quantidade adsorvida na partícula no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

$q_{\text{máx}}$ = Capacidade máxima de adsorção, relacionada à cobertura de uma monocamada ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

b = Grau de afinidade ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$), constante de equilíbrio de adsorção.

C = Concentração na fase líquida no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

b e $q_{\text{máx}}$ são estimadas através da linearização, vista na Equação (7).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_{\text{máx}}} + \frac{1}{q_{\text{máx}}} \cdot C_e \quad (7)$$

A constante de equilíbrio de Langmuir K_L pode ser determinada pela Equação (8).

$$K_L = q_{\text{máx}} \cdot b \quad (8)$$

3.2.3.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich corresponde a uma distribuição exponencial de calores de adsorção. Este modelo pode ser expresso pela Equação (9),

$$q_e = k_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (9)$$

Onde:

q_e é a quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio (mg.g^{-1} carvão).

C_e é a concentração na fase líquida no equilíbrio (mg.L^{-1}).

K_F e n são as constantes de Freundlich. A grandeza do expoente representa adsorção favorável quando n está na faixa de 1 a 10, indicando a capacidade de adsorção do sistema adsorvente/adsorbato (PERUCH, 1997; AKSU, 2008).

Em muitos casos, o modelo de Freundlich, fornece uma representação de equilíbrio de adsorção de um único soluto melhor que a isoterma de Langmuir.

3.2.3.3 Isoterma de BET

Em 1938, Brunauer, Emmett and Teller (DULIEN, 1992) propuseram uma teoria para explicar o fenômeno de adsorção utilizando o mesmo mecanismo de adsorção da teoria de Langmuir e introduzindo o conceito de adsorção em camadas. O modelo de BET obedece às restrições descritas a seguir: a adsorção ocorre em várias camadas independentes e imóveis; o equilíbrio é alcançado para cada camada; além da primeira camada, a adsorção é aproximadamente igual à condensação, no caso da adsorção em fase gasosa, ou precipitação, no caso da adsorção em fase líquida (PERUCH, 1997).

A isoterma de BET na forma linearizada é representada pela Equação (10).

$$\frac{C}{(C_s - C) \cdot \frac{x}{M}} = \frac{1}{B \cdot q} + \frac{B - 1}{B \cdot q} \cdot \frac{C}{C_s} \quad (10)$$

Onde:

x/M = quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

C = concentração do soluto remanescente na solução no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);

C_s = Concentração de saturação do soluto ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);

q = quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente formando uma monocamada completa na superfície ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);

B = constante expressiva da energia de interação com a superfície.

Valores negativos das constantes de BET e de Langmuir não têm sentido físico. Indicam que estes modelos não se ajustam para explicar o processo de adsorção, ou seja, não seguem as hipóteses consideradas no modelo (BARROS, 2001).

3.2.4 Variáveis que afetam a adsorção

O desenvolvimento de tecnologias de adsorção necessita da identificação dos fatores físicos e químicos que regulam a sorção dos metais, e do mecanismo do adsorvente responsável pela ligação aos metais. Tais conhecimentos auxiliam na otimização do desempenho dos materiais no tratamento de águas residuais, com metais (KEFALA *et al.*, 1999).

Os fatores predominantes na capacidade de sorção são: as características iônicas do metal (peso atômico, raio iônico, valência, etc.); as condições ambientais (pH, temperatura, força iônica, tempo de contato, etc.); os grupos de superfícies presentes e a natureza do adsorvente, que podem ser decisivos na seletividade, e na afinidade de metais (CHEN e WANG, 2007).

3.2.4.1 Interferência do pH

Vários estudos referem-se ao pH como um dos parâmetros mais importantes na sorção (SEKAR, *et al.*, 2004, OZER *et al.*, 2004; GARG *et al.*, 2007), pois, tanto afeta a dissociação dos sítios de ligação, como a química dos metais em solução: hidrólise, complexação por ligantes orgânicos e/ou inorgânicos, reações redox e de precipitação, e, também, a especiação e a disponibilidade para a sorção dos metais (ESPOSITO *et al.*, 2002).

À medida que o pH aumenta, quando o limite de solubilidade da solução é atingido, a sorção é largamente reduzida, devido à ocorrência de precipitação (SCHNEIDER et al., 2001).

3.2.4.2 Ionização dos grupos funcionais

O pH é fator determinante na carga do adsorvente. Em pH baixo, os ligantes estão associados a prótons, restringindo a aproximação de cátions metálicos, em virtude das forças de repulsão. Assim, à medida que o pH aumenta, os grupos funcionais passam ao estado ionizado com carga negativa, ocorrendo assim atração em relação aos cátions metálicos, e conseqüentemente a sorção à superfície (AKSU, 2002; OZER et al., 2004).

A natureza ácida (pK_a) e a concentração dos sítios ativos podem ser determinadas por titulação potenciométrica da biomassa. As análises destas curvas titulométricas evidenciam a influência do pH na desprotonação dos grupos funcionais. Para valores de pH superiores ao pK_a , os sítios se apresentam, principalmente, na forma dissociada podendo trocar H^+ com metais em solução. Em pH abaixo do pK_a podem ocorrer fenômenos de complexação, em especial com os grupos carboxílicos (ESPOSITO et al., 2002).

3.2.4.3 Interferência das impurezas

Geralmente a capacidade de sorção de um metal individual é reduzida pela presença de contra-íons e de outros íons metálicos. No entanto, a capacidade de sorção total do sólido, de metais em solução, permanece inalterada (WANG e CHEN, 2006).

As impurezas podem ser formadas por compostos orgânicos, ou inorgânicos; outros metais e espécies iônicas: substâncias dissolvidas, coloidais, ou suspensas (VOLESKY, 2001). Tais impurezas podem competir com os íons na busca dos mesmos sítios de ligação, ou diminuir a especificidade do adsorvente, ligando-se a sítios onde não haveria atrações. Observa-se, desta forma, que as impurezas podem se constituir em fatores de complicação na aplicação da sorção industrial (MACK *et al.*, 2007). De acordo com Diels *et al.* (2003), em soluções reais com matrizes iônicas complexas, verifica-se a competição entre os cátions pelos mesmos sítios de ligação.

3.2.4.4 Interferência da temperatura

A temperatura afeta a interação entre o adsorvente e os íons metálicos, geralmente pela influência na estabilidade dos metais em solução e dos complexos metal-adsorvente formados (MACK *et al.*, 2007).

O aumento da temperatura das soluções metálicas pode alterar a estrutura físico-química dos adsorventes, elevando, ou diminuindo, o número de sítios ativos (KEFALA *et al.*, 1999). Alguns autores verificaram que o aumento da temperatura eleva a capacidade de remoção do metal (KEFALA *et al.*, 1999; AKSU, 2002). Por outro lado, Ozer *et al.* (2004) descrevem o aumento da capacidade de adsorção de Cd^{2+} com a diminuição da temperatura. Enquanto, segundo Medeiros (2008) o aumento da temperatura reduziu a adsorção de íons cobre.

3.2.5 Remoção de metais por adsorção

A utilização da adsorção para tratamento de efluentes líquidos contendo metais vem sendo estudada há bastante tempo. Devido à sua complexidade, e à interação de vários fatores e fenômenos físicos e químicos envolvidos, se faz necessário à continuidade nas investigações, com o objetivo de se compreender melhor o fenômeno, e assim, se fazer uso do processo com mais propriedade e eficiência. Diversos pesquisadores discutem a teoria e analisam resultados de tratamentos de efluentes através da adsorção. Assim, é que Spinelli *et al.* (2005) elaboraram um estudo da cinética e equilíbrio de adsorção dos oxianions Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo sal de amônio de quitosana, concluindo que o processo é efetivo e depende do pH. Mohan *et al.* (2006) fizeram uso de um subproduto da fabricação de papel para remover cobre e cádmio, levando em conta a influência da temperatura, do tamanho de partículas e do pH. Concluíram que o precursor empregado possuía uma grande capacidade adsortiva quando comparados a outros tipos de adsorventes. A avaliação do tratamento de efluentes líquidos

contendo cobre e chumbo por adsorção em carvão ativado foi objeto de estudo de Alves (2007). A autora deduziu que a alta eficiência da adsorção dos íons ocorreu para valores de pH entre 4 e 6. Carvalho et al. (2007) estudaram a remoção de Chumbo (II) através de adsorção por carvão ativado. Evidenciaram a existência de uma cinética rápida, nos primeiros 5 min, e seus testes de pH demonstraram que a retenção dos metais aumentava com o aumento do pH. A adsorção de metais tóxicos em efluente aquoso, usando pó da casca de coco verde tratado, foi investigada por Sousa (2007). O mesmo concluiu que o pH ótimo para a remoção dos íons Pb, Ni, Zn, Cd e Cu é pH 5,0. E seu estudo de cinética indicou que o equilíbrio de adsorção multielementar foi atingido em 5 minutos (pH 5,0), e segue um modelo de cinética de pseudo-segunda ordem. Fagundes et al. (2008) estudaram a adsorção de Arsênio (v) pela quitosana ferro - III (QTS-FeR). Os resultados obtidos no estudo permitiram concluir que a adsorção de As (V) é dependente da concentração de ferro presente no QTS-FeR, e que quanto maior a concentração de ferro, maior a quantidade de arsênio adsorvido. Na faixa de pH entre 4,0-8,0 à capacidade adsortiva, praticamente, permanece constante. A adsorção de arsênio pela QTS-FeR é dependente do tempo de contato, ocorre uma diminuição muito grande da concentração de As (V) na solução após 20 min de contato (redução de 94% da concentração inicial), mostrando uma cinética de adsorção muito rápida. O bagaço de cana-de-açúcar e serragem da madeira parajú foram investigados na adsorção de íons Zn^{+2} , em solução, por Pereira (2008). Obtendo uma razoável eficiência de remoção, a qual aumenta em função do aumento do pH.

Chegrouche et al (2009) utilizaram CA na adsorção de estrôncio nas seguintes condições: pH 4, tempo de contato de 8h, e temperatura 293 K. Verificou que a isoterma de adsorção favorável se ajustava ao modelo de

Lagmuir, registrando o valor da quantidade máxima de adsorção, em torno de $5.07 \times 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$, com cinética melhor descrita pelo modelo de pseudo primeira ordem.

A remoção de mercúrio através de carvão ativado foi estudada por Rao et al (2009), os quais analisaram vários parâmetros: o efeito do pH; o tempo de contato, e a concentração do adsorbato e do adsorvente. Concluíram que o processo correspondia ao modelo cinético de segunda ordem, e o equilíbrio de adsorção era melhor ajustado ao modelo de Freundlich, obtendo retenção de, aproximadamente, $23,0 \text{ mg.g}^{-1}$.

3.2.6 Adsorção em leito fixo

Processos de adsorção em batelada são associados com adsorção em coluna, onde partículas adsorventes são empacotadas de forma que o fluxo, ascendente ou descendente de água atravessa a coluna de adsorção, onde os contaminantes são progressivamente removidos, e o efluente sai da coluna com uma concentração menor (RAMALHO, 1983; VOLESKY, 2004).

A concentração do efluente aumenta à medida que o adsorvente capta o metal até o ponto de saturação deste adsorvente, onde a concentração do efluente se iguala a do afluente na coluna (GASPAR, 2003).

Os resultados experimentais obtidos com adsorção em coluna não podem ser usados sozinhos, pois, fatores como altura do leito, vazão, concentração inicial do soluto, tamanho da partícula adsorvente, influenciam na capacidade de adsorção (COONEY, 1999). A adsorção em leito fixo fornece uma abordagem mais real para aplicações. Sendo utilizado, há anos, e com bons resultados, nas estações de tratamento de água (DWIVEDI et al., 2008).

3.2.7 Materiais adsorventes

Adsorventes são substâncias naturais ou sintéticas, cuja superfície interna dos poros é acessível a uma combinação seletiva entre o sólido e o soluto (PERRY e CHILTON, 1980). A maioria dos sólidos adsorventes é capaz de adsorver gases e líquidos.

Dentre os materiais de origem biológica que possuem a capacidade de adsorver ou absorver íons metálicos estão (CHANDRA et al., 2003): cascas, bagaços ou sementes; bactérias, fungos e microalgas; algas, plantas aquáticas, gramíneas.

A literatura apresenta diversos trabalhos com a utilização de vários tipos de biomassas residuais na recuperação de efluentes industriais devido à abundância e o baixo custo destes produtos, ver Tabela 3.

Tabela 3- Uso de algumas biomassas na remoção de íons metálicos em soluções aquosas

Biomassa	Metal	Referência
Pó do bagaço de cana-de-açúcar	Zn, Ni e Cu	Sousa <i>et al.</i> , 2005
Resíduos de cenoura	Cu, Zn e Cr	Nasernejad <i>et al.</i> , 2005
Cascas de arroz	Cd	Singh <i>et al.</i> , 2005
Madeira de Papaya	Cu e Cd	Saeed <i>et al.</i> , 2005
Serragem	Cu	Shukla <i>et al.</i> , 2005
Carvão de bagaço	Cd e Ni	Srivastava <i>et al.</i> , 2006
Cassava (Manihot Sculenta)	Cr	Horsfall <i>et al.</i> , 2006
Amêndoa de coqueiro (copra)	Cd	Ofomaja e HO, 2006
Pó da casca de coco verde tratada	Pb, Ni, Cd, Zn e Cu	Sousa <i>et al.</i> , 2007
Mandioca	Cd, Cu e Zn	Junior <i>et al.</i> , 2007
Avelã, amêndoa, damasco, etc	Cu, Zn, Pb e Cd	Kazemipour <i>et al.</i> , 2008
Casca de avelã	Cu e Pb	Imamoglu e Tekir, 2008
Resíduos de azeitona	Cu	Baccar <i>et al.</i> , 2009
Sargassum longifolium	Fenol	Aravindhana <i>et al.</i> , 2009
Derivados do lixo	As e Mn	Budinova <i>et al.</i> , 2009
Quitosana	Cu e Ni	Popuri <i>et al.</i> , 2009

Fonte: Pesquisa direta

Outros sólidos são utilizados em processos adsorptivos: zeólitas, (GUINET & RIBEIRO, 2004), argila (PERGHER *et al.*, 2004; BILGIC, 2005; SILVA, 2005) e carvão ativado (MÉNDEZ, 2002; KAVITHA, 2006).

3.2.7.1 Carvão Ativado

Carvões ativados são materiais carbonosos porosos que apresentam uma forma microcristalina, não grafitica, que sofreram um processo para aumentar a porosidade interna. Uma vez ativado, o carvão apresenta uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores (CLAUDINO, et al., 2000).

Na maioria dos casos, os carvões ativados são, geralmente, preparados a partir de biomassas através do tratamento com gases oxidantes de precursores carbonizados, ou por carbonização de materiais, misturados com produtos químicos desidratantes, em condições adequadas para desenvolver porosidade (RODRIGUES, 2004). Esta porosidade é classificada segundo o tamanho dos espaços vazios, em macro, meso e microporosidade. Todos os carvões ativados contêm micro, meso e macroporos em sua estrutura, mas a proporção relativa varia consideravelmente de acordo com o precursor, e o processo de fabricação utilizado (CLAUDINO, 2003). A maior parte da superfície do carvão ativado reside na região de microporos, sendo estes os principais responsáveis por sua capacidade de adsorção (RODRIGUES, 2004).

Por apresentarem propriedades adsorptivas, os carvões ativados podem ser utilizados no tratamento de água, no controle de emissões de poluentes, na purificação e armazenamento de gases, nos catalisadores e nos suportes catalíticos (SHETINO et al., 2007). Tais aplicações são de grande interesse prático, para vários setores econômicos, que cobrem diversas áreas industriais, comerciais, estando ainda afetas a atividades públicas e privadas, como: alimentícia, farmacêutica, petrolífera, mineração, e principalmente, no tratamento de água e do ar atmosférico (ROCHA, 2006).

Carvões ativados são obtidos através de duas etapas básicas: a ativação e a carbonização pela pirólise do precursor (CLAUDINO, 2003).

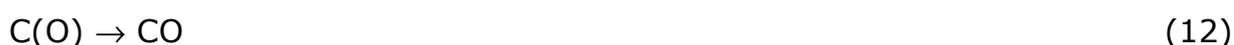
3.2.7.1.1 Produção do carvão ativado

A carbonização consiste na decomposição térmica (pirólise), que implica na ruptura de ligações carbono-carbono, e na formação de ligações carbono-oxigênio. Durante a carbonização, parte do material carbonáceo é reduzida a carbono a temperaturas acima de 350 °C, onde são eliminados os componentes voláteis (CO, H₂, CO₂ e CH₄) e espécies não carbônicas, produzindo um resíduo sólido (carvão), formando muitos poros, extremamente finos e fechados que são os espaços entre os cristais elementares de grafite. Estes poros são praticamente inativos, com área de superfície específica, comumente inferior a 100 m².g⁻¹ (RODRIGUES, 1998). Os parâmetros importantes que irão determinar a qualidade e o rendimento do produto carbonizado são: taxa de aquecimento, temperatura final, fluxo de gás e natureza da matéria-prima (SOARES, 2001).

A ativação consiste em submeter o material carbonizado a alguma forma de ataque físico ou químico, provocando uma modificação na superfície das partículas (ZHONGHUA et al., 2001). É a etapa fundamental na qual será promovido o aumento da porosidade do carvão. Deseja-se no processo de ativação o controle das características básicas do material (distribuição de poros, área superficial específica, atividade química da superfície, resistência mecânica, etc.) de acordo com a configuração requerida para uma dada aplicação específica. Há dois tipos de processo de ativação utilizados: ativação química e física (SOARES, 2001).

Ativação química consiste na impregnação do precursor com um agente químico ativante, tais como ácido fosfórico (H_3PO_4), cloreto de zinco (ZnCl_2) e hidróxido de potássio (KOH), etc. A ação é processada, geralmente, sobre o material, ainda, não carbonizado, ocorrendo, posteriormente, à carbonização, na faixa de temperatura de 350 a 900 °C, dependendo do agente ativante e da relação entre a massa deste e a do precursor (HAIMOUR, 2006). Os processos onde são encontradas as menores temperaturas são aqueles que usam ou ácido fosfórico ou cloreto de zinco.

A ativação física se dá quando durante a reação de gaseificação do carvão com gases contendo oxigênio (geralmente vapor de H_2O e CO_2 ou misturas de ambos os gases). Tais gases comportam-se como agentes oxidantes moderados, na faixa de temperatura de 800 a 1000 °C, e os carvões resultantes são, geralmente, mesoporosos (ROUQUEROL et al., 1999). A reação de ativação com vapor d'água pode ser descrita pelas Equações (11) e (12).



O hidrogênio inibe a reação $\text{C}-\text{H}_2\text{O}$ pela remoção de complexos de oxigênio da superfície do carbono, e por quimisorção de H_2 na superfície do carbono, ver Equação (13).



Onde C_f é o sítio ativo de carbono, $C(O)$ é o complexo de oxigênio superficial, e $C(H)$ é o hidrogênio quimisorvido.

Os carvões ativados podem ser fabricados na forma de pó ou na forma granular, a partir de uma grande variedade de matérias-primas. Vários materiais de natureza lignocelulósica podem ser utilizados para fabricação de carvões: madeiras, caroços de frutas, bagaço de cana-de-açúcar, resíduos da indústria têxtil, folhas de plantas, grãos de café, etc.

3.2.7.1.2 Tratamento superficial do carvão ativado

Quando o carvão ativado é tratado com solução ácida, por exemplo, ocorre oxidação dos grupos de superfície. Há um aumento na quantidade de grupos ácidos e redução na quantidade de grupos básicos (SHIN et al., 2001). Este tratamento altera, também, as características adsorptivas do carvão, resultando em modificações nos valores da área de microporos. A grandeza das alterações depende diretamente da concentração da solução do ácido.

3.2.7.1.3 Precursor do carvão ativado

O fruto do coqueiro, o coco, é constituído por três partes, ver Figura 3: o exocarpo, parte externa e lisa do fruto. O mesocarpo, parte fibrosa e espessa, e o endocarpo, casca duríssima e lenhosa. Os principais produtos derivados do coco são: água de coco verde, cosméticos, óleo extraído da

copra seca, complementação na ração de gado, tapetes, colchões, pincéis, vassouras, bolsas, substratos para mudas, cultivo de hortaliças sem solo. Por outro lado, a casca de coco é usada em diferentes utensílios como canecas, colheres, vasos (CARRIJO et al., 2002; SENHORAS, 2003; ANNUNCIADO, 2005). Outras utilizações deste resíduo advêm do uso do pó das cascas de coco verde, no tratamento de efluentes industriais, para remoção de metais tóxicos (BABEL, 2003; NAMASIVAYAM, 2003; PINO et al., 2006). O endocarpo de coco da baía fornece um carvão com excelentes propriedades adsorventes, e é produzido atualmente em escala comercial (ZHONGHUA et al, 2001).

Fonte: Pesquisa direta



Figura 3- Corte longitudinal das partes constituintes do fruto do coqueiro

A composição química do coco é constituída por alto teor de lignina (35-45%), celulose (23-43%) e hemicelulose, dando a este material um forte potencial de uso como bioadsorvente (CARRIJO, 2002; LACERDA et al, 2006).

As hemiceluloses (polioses) são moléculas essencialmente lineares, porém, apresentam ramificações das mais variadas formas, e dão origem a matriz porosa encontrada ao redor das microfibrilas de celulose. Os principais constituintes são as hexoses D-manoses, D-galactose, D-glicose e as pentoses D-xilose e L-arabinose. Algumas polioses contêm, adicionalmente, ácidos urônicos (ácido D-galactourônico, ácido D-glucourônico e ácido 4-O-metil-D-glucourônico) (SUN et al., 2003). Pode-se dizer, também, que é constituído por um grupo diversificado de polímeros, de baixo peso molecular (CARVALHO et al., 2005), insolúveis em água, como a celulose. A Figura 4 apresenta a estrutura da hemicelulose.

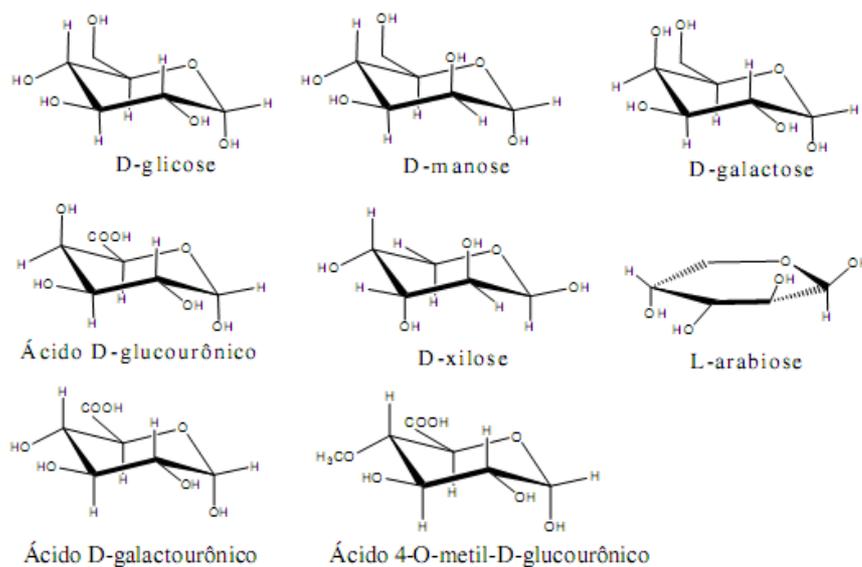


Figura 4- Estruturas dos principais constituintes das polioses

A celulose, por sua vez, é formada por moléculas poliméricas longas, com até 5000 moléculas na cadeia bastante rígida. É um homopolissacarídeo linear, cuja unidade repetitiva é a celobiose, derivada da condensação da D-glicose (MACHADO, 2000), representada na Figura 5.

Esta estrutura possui algumas características, tais como, hidrofiliabilidade, degradabilidade, e vasta variabilidade química, devido à alta reatividade de seus grupos hidroxila que estão presentes em abundância, sendo que cada unidade de glicose contém uma hidroxila primária e duas secundárias (KLEMM et al., 2005).

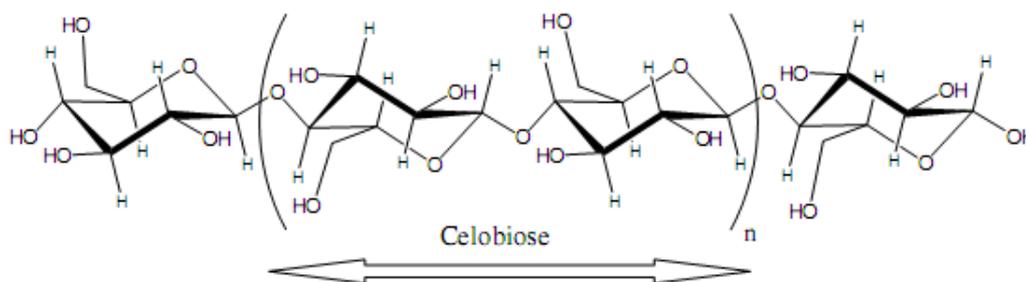


Figura 5- Estrutura química da celulose. Em destaque a unidade repetitiva (celobiose)

A lignina é um poliéter aromático reticulado, formado por diversas unidades de fenilpropano (KHEZAMI et al., 2005). Esta, não é uma substância química definida, mas sim, uma classe de compostos correlatos. Assim, sua macromolécula não pode ser descrita como uma combinação simples de algumas unidades monoméricas ligadas por alguns tipos de ligações, como no caso das celuloses e hemiceluloses (ANNUNCIADO, 2005).

3.2.7.2 Caracterização dos adsorventes

3.2.7.2.1 Área superficial

Um dos meios mais comuns na determinação da área específica de um sólido baseia-se na determinação da quantidade de um adsorbato necessária para recobrir com uma monocamada a superfície de um adsorvente. Os adsorbatos normalmente usados para esse fim são gases. Quando um sólido é exposto a um gás ou vapor, em um sistema fechado à temperatura constante, o sólido passa a adsorver o gás, ocorrendo assim, um aumento da massa do sólido e um decréscimo da pressão do gás. Após um determinado tempo, a massa do sólido e a pressão do gás assumem um valor constante. A quantidade de gás adsorvido pode ser calculada pela diminuição da pressão por meio da aplicação das leis dos gases ou pela massa de gás adsorvida pelo sólido. A quantidade de gás adsorvida é função da interação entre o gás e o sólido, sendo, portanto, dependente da natureza dessas espécies (COUTINHO et al., 2001).

3.2.7.2.2 Grupos Funcionais

A química superficial dos materiais carbonosos depende essencialmente, de seu conteúdo de heteroátomos, ver Figura 6, principalmente de seu conteúdo em complexos superficiais de oxigênio. Estes

determinam à carga da superfície, sua hidrofobicidade e a densidade eletrônica das camadas grafênicas (CASTILLA, 2004).

Assim, quando um sólido, como um material carbonoso, é submerso em água, é desenvolvida sobre sua superfície, uma carga proveniente da dissociação de grupos funcionais superficiais. Esta carga superficial depende do pH do meio e das características da superfície do carvão. A carga superficial negativa provém da dissociação dos grupos superficiais de caráter ácido, como os grupos carboxílicos e fenólicos. A origem da carga superficial positiva (em carvões sem grupos nitrogenados) é mais incerta, já que pode provir de grupos de oxigênio de caráter básico, como as pironas, ou cromenos, ou da existência de regiões ricas em elétrons pi, nas camadas grafênicas, que atuam como base de Lewis (BARTON et al., 1997; CASTILLA, 2004).

Os grupos funcionais podem afetar a capacidade de adsorção e podem ser modificados por tratamentos térmicos e químicos (JUNG et al., 2001). As características químicas superficiais dos materiais carbonosos, determinadas pela acidez ou pela basicidade, podem ser alteradas quando na fase líquida ou gasosa, por existir agentes oxidantes.

Os métodos para a determinação dos grupos funcionais, encontrados na superfície do carvão, incluem técnicas titulométricas, espectroscopia de infravermelho, espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS), espectroscopia de dessorção térmica e medidas eletrocínéticas (BOEHM, 2002). A identificação dos grupos funcionais por técnicas titulométricas foi desenvolvida por Boehm, 1994, na qual o carvão reage com uma série de bases e a quantidade de base neutralizada é medida. Titulações com bases, progressivamente mais fortes, fornecem informações sobre a carga superficial total, bem como as funções oxigenadas individuais na superfície dos carvões (TOLES et al., 1999).

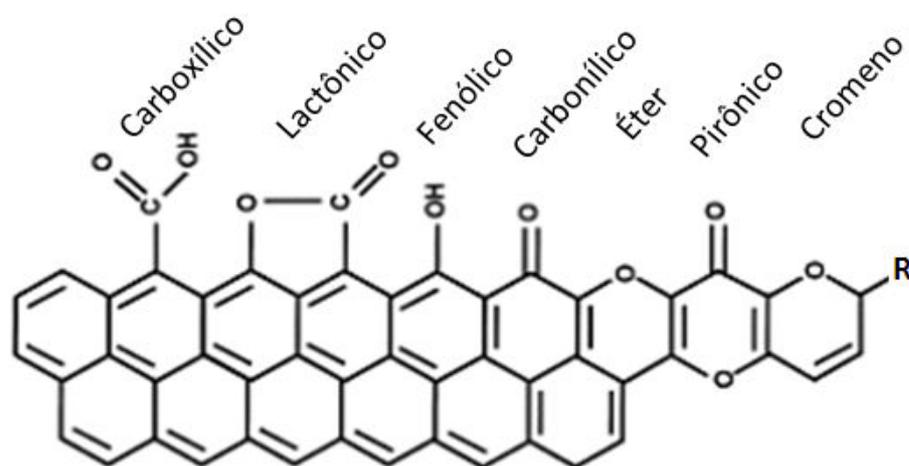


Figura 6- Principais grupos funcionais encontrados nas superfícies dos carvões

3.2.7.2.3 Ponto de Carga Zero (PCZ)

Sabe-se que quando um sólido é submerso em água desenvolve sobre sua superfície uma carga proveniente da dissociação dos grupos funcionais, ou da adsorção de íons da solução. Esta carga depende do pH do meio e das características de superfície (CASTILLA, 2004). Logo, à medida que o pH aumenta, grupos funcionais fracos se dissociam contribuindo para a capacidade de troca iônica do adsorvente (STRELKO e MALIK, 2002).

O pH na qual a carga superficial total é nula é denominado de ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Quando o pH da solução é menor do que o pH_{PCZ} , sua carga superficial total estará carregada positivamente. Assim, os carvões ácidos têm um pH_{PCZ} menor do que 7, enquanto que os básicos, têm um pH maior do que 7 (CASTILLA, 2004).

3.2.7.2.4 Teor de cinzas

A matéria mineral (cinzas) do adsorvente tem, por regra geral, um efeito deletério sobre o processo de adsorção, já que pode preferencialmente adsorver água devido ao seu caráter hidrófilo, reduzindo a adsorção do adsorbato (NEVSKAIA et al., 1999; CASTILLA, 2004). As cinzas dos carvões são óxidos, sulfatos ou carbonatos de ferro, alumínio, cálcio, magnésio, sódio ou potássio (JANKOWSKA et al., 1991). O teor de cinzas depende da matéria prima; pode ser baixo em CA preparados a partir de substâncias puras (aproximadamente 1%), ou pode ser maior do que 10% em carvões de matérias primas lignocelulósicas. A remoção destas se dá por tratamentos com ácidos não oxidantes como HCl e HF (KIKUCHI, 2006).

3.2.7.2.5 Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV)

A caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a um sistema de energia dispersiva (EDS), gera imagens em preto e branco, com aumento de até 2×10^5 vezes da morfologia externa de uma amostra e da sua composição, nas quais o contraste decorre basicamente das diferenças topográficas apresentadas pela superfície da amostra. A imagem eletrônica é formada pela incidência de um feixe de elétrons na amostra, sob condições de vácuo. A incidência do feixe de elétrons sobre a superfície da amostra promove a emissão de elétrons secundários retroespalhados e absorvidos, assim como, de raios X característicos (PINO, 2005).

Capítulo IV

Procedimento Experimental

Procedimento Experimental

Neste capítulo serão abordados tópicos referentes ao material utilizado na produção e caracterização dos carvões ativados, bem como os métodos de análises e os equipamentos utilizados.

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Carvão Ativado, do Centro de Tecnologia (CT) da Universidade Federal da Paraíba, LCA. Com exceção da análise de microscopia por varredura, feita no Laboratório de Solidificação Rápida, também no CT.

4.1 Precursor para os adsorventes

Como matéria prima para produção dos carvões ativados utilizou-se, neste trabalho, o endocarpo de coco da baía. Material polimérico composto por hemicelulose, celulose e lignina (REINOSO, 1998). Os agentes ativantes aplicados foram: ácido fosfórico (H_3PO_4), com grau de pureza P.A, e vapor d'água.

4.1.1 Caracterização do precursor

4.1.1.1 Análise granulométrica

O endocarpo de coco passou por uma etapa prévia de secagem, exposição ao sol, para eliminação de umidade. Em seguida foi esmerilhado para remoção das fibras externas do mesocarpo e depois, então, submetido a uma moagem primária num triturador de martelo, devido sua elevada resistência mecânica e em seguida num triturador de rolo para que se obtivesse o material na faixa granulométrica de 1 a 6,28 mm. A distribuição granulométrica foi obtida utilizando-se a série ABNT de peneiras, sendo este o método o mais empregado por possibilitar escolhas variadas faixas de granulométrica.

4.1.1.2 Análise térmica

Esta técnica baseia-se na evolução térmica de um determinado material durante a carbonização, acompanhada por meio de curvas termogravimétricas e sua derivada (TG/DTG). A seleção da temperatura de carbonização da matéria prima utilizada na produção do carvão ativado foi baseada na análise das curvas termogravimétricas que, neste trabalho, foram obtidas em uma termobalança SHIMADZU modelo TGA-50, com fluxo de 20 mL.min⁻¹ de ar, e 20 mL.min⁻¹ de nitrogênio, ver Figura 7. Nas análises aqui referenciadas foram utilizados cadinhos de platina, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, massa da amostra de 11,00 ± 0,50 mg, na temperatura ambiente até 900 °C.

Fonte: Pesquisa direta



Figura 7- Termobalança SHIMADZU modelo TGA-50 e periféricos

4.2. Produção do carvão ativado

Foram formulados dois tipos de carvões ativados: um quimicamente, e outro fisicamente.

4.2.1. Ativação química e carbonização

Para a produção do carvão ativado quimicamente, foi necessário se promover um pré-tratamento do precursor, antes da carbonização com uma solução do agente ativante H_3PO_4 . A ação desse reagente se deu a uma temperatura de 80 °C, durante meia hora, em um becker encoberto, para evitar a evaporação. Nesta etapa o material permaneceu sob agitação

constante para se garantir certa uniformidade na mistura e a plena ação do agente químico sobre o precursor. Na seqüência, retirou-se a cobertura, para que ocorresse a evaporação total do líquido residual. O resíduo sólido, material seco de cor preta, foi colocado em cadinhos e carbonizado em forno elétrico tubular da CHINO, ver Figura 8, à temperatura máxima de 380 °C, empregando-se uma razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ por uma 1h. Durante a carbonização, usou-se no reator, um fluxo de nitrogênio de 15 L.h⁻¹ para tornar o ambiente inerte. O forno elétrico da CHINO permite o controle da razão de aquecimento, e o estabelecimento de programas de temperatura (rampas), a serem executados durante as operações de pirólise, e de ativação.

Fonte: Pesquisa direta



Figura 8- Visão do forno elétrico

Ao final da carbonização, o forno foi desligado e o reator resfriado por convecção forçada, até atingir a temperatura ambiente. Nesse momento, o fluxo de Nitrogênio foi interrompido.

4.2.2 Ativação física e carbonização

Na ativação física, o precursor foi levado diretamente ao forno e submetido a uma temperatura controlada, por uma razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, de $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Neste ponto, um fluxo, constante, de $0,8\text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ de vapor de água, proveniente de uma caldeira elétrica acoplada ao forno, teve início, e permaneceu ativando a partícula, por 30 min.

4.3 Lavagem do carvão

Após a carbonização os carvões ativados foram lavados a quente, com água destilada até o pH do sólido estar próximo da neutralidade. A finalidade da lavagem foi a retirada do excesso do reagente utilizado no pré-tratamento, bem como a remoção das impurezas provenientes da carbonização.

Após a lavagem, o carvão ativado fora colocado em uma estufa para perder umidade. Após a retirada da estufa, a amostra foi pesada para se determinar o rendimento do carvão produzido, fazendo-se uso da Equação (14).

$$R(\%) = \frac{M_F}{M_I} \cdot 100 \quad (14)$$

onde:

$R(\%)$ = Rendimento do carvão

M_F = Massa final do carvão

M_I = Massa inicial do carvão

As amostras assim obtidas foram denominadas CAQ7, para o carvão ativado quimicamente, e CAF7 para o carvão ativado fisicamente.

4.4 Tratamento superficial

Dando-se continuidade ao processo, a massa obtida dos carvões produzidos foi separada em três partes iguais.

A primeira fração da amostra do carvão ativado quimicamente recebeu tratamento superficial, por meio de lavagem, a quente, com ácido clorídrico 0,5 N, durante 30 min, dando origem ao carvão CAQ3. A segunda parte foi tratada quimicamente com NaOH 0,5 N, a quente, durante 30 min, resultando no carvão CAQ10. E a terceira parte foi denominada de CAQ7, como mencionado acima. Tratamento semelhante foi aplicado ao carvão fisicamente ativado: a fração tratada com ácido clorídrico originou o carvão CAF3, aquela que reagiu com NaOH, foi denominado de CAF10, sendo que a parte restante foi referida como CAF7.

4.5 Determinações das propriedades químicas e físicas

Para cada amostra de carvão ativado obtido, determinaram-se as seguintes características físico-químicas: área superficial de BET, volume e área dos poros, grupos funcionais ácidos e básicos por titulação de Boehm, ponto de carga zero (PCZ), cinzas e MEV.

4.5.1 Análise da superfície dos carvões

Todos os CA produzidos foram submetidos a análises superficiais realizadas em um microporosímetro da Micromeritics, modelo ASAP 2010, ver Figura 9, empregando-se nitrogênio a -196 °C e determinando-se: a área superficial de BET, diâmetro médio dos poros, além do volume e área de microporos. O método t-plot foi utilizado para avaliar o volume microporoso, enquanto a mesoporosidade foi calculada de acordo com Barrett, Joyner e Halenda (BJH) (BARTON et al., 1997).

As amostras foram submetidas, inicialmente ao processo de eliminação gasosa, a 250 °C, por aproximadamente 3 h, a uma pressão que variou de 10 a 925 mmHg.

Fonte: Pesquisa direta



Figura 9- Microporosímetro ASAP 2010 do LCA

4.5.2 Determinação dos grupos ácidos e básicos da superfície dos carvões por Titulação de Boehm

4.5.2.1 Determinação de grupos ácidos

Foram utilizadas soluções padrões de carbonato de sódio, bicarbonato de sódio e hidróxido de sódio, todas 0,1 N. Em 3 erlenmeyers de 250 mL

adicionou-se 0,50 g de carvão em pó, pesado analiticamente, e 50 mL de uma das bases. Os recipientes foram fechados, e colocados sob agitação durante 24 h, em banho com agitação regulada, à temperatura ambiente. A seguir o carvão foi filtrado e a quantidade de grupos ácidos determinada, no filtrado, por titulação de retorno (JULIEN ET AL., 1998; AHMEDNA ET AL., 2000; GARCIA, 2002; MENDHAM et al., 2002).

4.5.2.2 Determinação de grupos básicos

Pesou-se analiticamente uma amostra de 0,50 g de carvão ativado, transferindo-a para um erlenmeyer de 250 mL, junto com 50 mL de solução padrão de HCl 0,1 N. A mistura foi, então, agitada por 24 h à temperatura ambiente, em banho agitador. A seguir, a solução foi filtrada e dela retiradas alíquotas de 10 mL. Estas foram tituladas com solução padrão de NaOH 0,1 N, para se determinar a quantidade de grupos básicos, por grama de carvão, em termos de mEq.g^{-1} .

4.5.3 Determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ})

Na determinação do pH_{PCZ} empregou-se o método adaptado por Strelko e Malik (2002), ou seja, as amostras de CA (0,10g) foram misturadas a 20 mL de solução de NaCl 0,1 N, e mantidas, sob agitação, durante 24 h, adicionando-se quantidades variáveis de NaOH, ou HCl 0,1 N, de tal modo a obter-se uma seqüência de valores de pH no intervalo de 2 a 11 com

variação de uma unidade entre um valor e outro. Um pH-metro digital WTW pH 330i, exatidão $\pm 0,003$ pH, acoplado a eletrodo combinado de membrana de vidro, foi usado nas medições.

A quantidade de prótons adsorvida (Q) foi encontrada através da Equação (15).

$$Q = \frac{1}{m} (V_o + V_t) ([H]_i - [OH]_i - [H]_e + [OH]_e) \quad (15)$$

Onde V_o e V_t , são: o volume inicial da amostra e o volume do titulante adicionado, respectivamente, e m é a massa do adsorvente.

Buscando-se tornar este estudo mais objetivo, na continuação do processo de análise, as atenções foram voltadas, apenas, para dois carvões: um ativado quimicamente (CAQ7) e outro ativado fisicamente (CAF3). A seleção é justificada com base na quantidade de grupos funcionais, existentes, sendo que os dois supracitados são os que apresentaram os maiores números de grupos. Escolhidos os carvões foram feitas novas determinações de pH_{PCZ} , desta feita empregando-se concentração de NaCl de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

4.5.4 Cinzas

Análises do teor de cinzas foram feitas segundo os procedimentos da norma JIS (1992) pesa-se analiticamente 1,00 g de carvão ativado em cadinho de porcelana. Em seguida se transfere para um forno elétrico onde permanece durante uma hora à temperatura de 900 °C. Após o resfriamento da amostra, em dessecador, a massa residual é pesada sendo calculado o percentual de cinzas pela Equação (16).

$$C_Z = \frac{R}{M_C} \cdot 100(\%) \quad (16)$$

onde:

C_z = Teor de cinzas da amostra (%)

R = massa residual da calcinação, em g

M_c = massa de carvão ativado, em g

4.5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos sólidos obtidos nos experimentos foi verificada pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), pela micrografia gerada do contraste topográfico observado através de um microscópio

eletrônico, LEO 1430, realizada no Laboratório de Solidificação Rápida do CT. As amostras foram colocadas num porta amostra fixado com verniz de prata. Para realização das análises utilizou-se uma resolução de 2000x e voltagem de aceleração do feixe 5.0kV.

4.6 Determinações das condições experimentais da adsorção

Todos os experimentos de adsorção foram realizados em duplicata e utilizando o método de batelada. Neles, todas as soluções, bem como as diluições necessárias, foram preparadas com água deionizada, sendo o pH das soluções, que foram modificadas ao se adicionar o adsorvente, ajustados concomitantemente, com HCl/NaOH. As variações de força iônica foram obtidas através da adição de NaCl.

4.6.1 Experimentos relacionados ao tempo de equilíbrio

O estudo da cinética foi conduzido em sistema de batelada. Em vários erlenmeyers de 250 mL, contendo 0,10 g do adsorvente, foram adicionados 100 mL de solução de Ca (II) em concentração de 400 mg.L^{-1} , em pH 7. Esse sistema foi deixado sob agitação constante durante 2 h. Em intervalos pré-determinados foram retiradas alíquotas de 25 mL, e o teor de Ca (II) determinado pelo método clássico de titulação volumétrica de complexação (BOEHM, 2002).

4.6.2 Influência do pH

Estabelecido o tempo da reação, a influência do pH da solução foi avaliada. Nesta determinação os estudos foram conduzidos sobre batelada à temperatura de 27 °C, onde quantidades de amostras de carvão conhecidas, foram adicionadas em erlenmeyers, com mesmo volume de solução (100 mL) e mesma concentração de adsorbato (400 mg.L⁻¹). O procedimento adotado na avaliação da influência do pH no processo de adsorção baseou-se nas quantidades adsorvidas do adsorbato nos pH's 4, 7 e 9. Para a correção dos pH's utilizou-se soluções de NaOH e HCl 0,1 N. Nesta operação, os frascos erlenmeyers foram mantidos permaneceram sob agitação durante 30 min. Ao final, as quantidades de íons cálcio foram determinadas por titulação.

4.6.3 Isotermas de adsorção

Para descrever o equilíbrio de sorção do metal sobre os carvões, uma etapa importante na investigação do uso de um dado adsorvente, foram determinadas as isotermas de adsorção (COONEY, 1999).

Para tanto, usou-se erlenmeyers contendo 0,10 g, do adsorvente, com 100 mL da solução sintética de Ca (II), em concentrações variando de 80 a 800 mg.L⁻¹ a pH 7. Os erlenmeyers foram mantidos sob agitação, à temperatura ambiente, durante 30 min. A capacidade do adsorvente, Q_e (mg do metal/g do adsorvente) foi determinada com base na diferença de

concentração dos íons metálicos, usando-se a Equação (17), (RUTHVEN, 1997; WEBB, 1997; MENDHAM et al., 2002).

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (17)$$

Onde: C_0 é a concentração do soluto, na solução inicial (mg.L^{-1}); C_e , concentração do soluto, no equilíbrio (mg.L^{-1}); V , volume da solução (L); m , massa do adsorvente (g).

As isotermas de adsorção foram, então, traçadas, usando-se os dados de capacidade de adsorção em função da concentração de equilíbrio. Os dados experimentais das mesmas foram comparados com os modelos de Langmuir e de Freundlich, usando-se as Equações (7) e (9), respectivamente.

4.6.4 Influência da força iônica

Com a finalidade de se averiguar a influência da força iônica na capacidade de adsorção, usou-se procedimento semelhante ao descrito no item 4.6.3. Ou seja, foram empregados 100 mL da solução sintética de Ca (II), em concentrações variando de 80 a 800 mg.L^{-1} , com força iônica de 0,1N, em pH 7, em erlenmeyers, mantidos sob agitação, à temperatura ambiente, durante 30 min.

4.6.5 Efeito da influência da massa do adsorvente

Para a determinação da quantidade mínima de material adsorvente necessária à remoção máxima do íon metálico, foi realizado o estudo do efeito da massa com as seguintes quantidades: 0,10, 0,20, 0,40, 0,60 e 0,80 g de carvão à temperatura ambiente, e solução de 400 mg.L⁻¹ de Ca (II) a pH 7, usando-se o mesmo volume de solução, 100 mL. Os recipientes foram mantidos sob agitação durante 30 min. Os carvões usados neste processo foram o CAF3 e o CAQ7.

4.6.6 Remoção de cálcio em coluna de leito fixo

O estudo da adsorção em leito fixo, ver Figura 10, foi realizado em um sistema constituído de recipiente contendo solução de cálcio 400 mg.L⁻¹, em pH 7,0, bomba peristáltica para controle do fluxo e coluna de polietileno (15 cm x 2,5cm) preenchida, parcialmente, com 5,00 g, ou 10,00 g, do adsorvente, intercalado com membranas porosas, para evitar flutuações do material.

Para o estudo usou-se um fluxo descendente de 10 mL.min⁻¹. Após, o escoamento de cada 10 min eram coletadas amostras para, em seguida, se realizar o teste de adsorção, por titulação complexométrica.

A dureza de cálcio de uma amostra de água é avaliada por titulação, com solução de ácido etilenodiaminotetracético – EDTA (sal dissódico – C₁₀H₁₄N₂Na₂O₆·2H₂O) em pH 10 (tampão de amônio/hidróxido de amônio), indicador Negro de Eriocromo T, sendo o resultado expresso como massa de CaCO₃, por litro, ou seja, mg.L⁻¹ (ROCHA et al., 2006).

Fonte: Pesquisa direta



Figura 10- Coluna de leito fixo

4.6.7 Eficiência de remoção de cálcio

A eficiência de remoção de cálcio em solução foi determinada usando-se os dados obtidos em ensaios descritos no item 4.6.5, através da Equação (18).

$$\text{Eficiência (\%)} = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \cdot 100 \quad (18)$$

Capítulo V

Resultados e discussões

5. Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos dos métodos experimentais descritos no capítulo anterior. Referem-se à caracterização dos carvões, as capacidades máximas de adsorção de íons cálcio pelos carvões em soluções sintéticas, e os fatores que influenciam na adsorção, e finalmente aos testes preliminares em coluna.

5.1 *Análise Termogravimétrica*

Na Figura 11, observam-se três etapas de decomposição, através da curva de TG. A primeira, em torno de 31 °C corresponde à perda de material volátil presente na amostra. As duas outras, em torno de 200 a 400 °C, estão relacionadas à degradação e à volatilização dos componentes dos materiais carbonáceos (hemicelulose, celulose e lignina).

As perdas de massa, na segunda etapa, cerca de 60%, são caracterizadas pela presença de dois picos correspondentes à decomposição de α -celulose, em torno de 340 °C, e à degradação de hemicelulose e ligações glicosídicas, em torno de 270 °C, que surgem como um ombro na curva termogravimétrica.

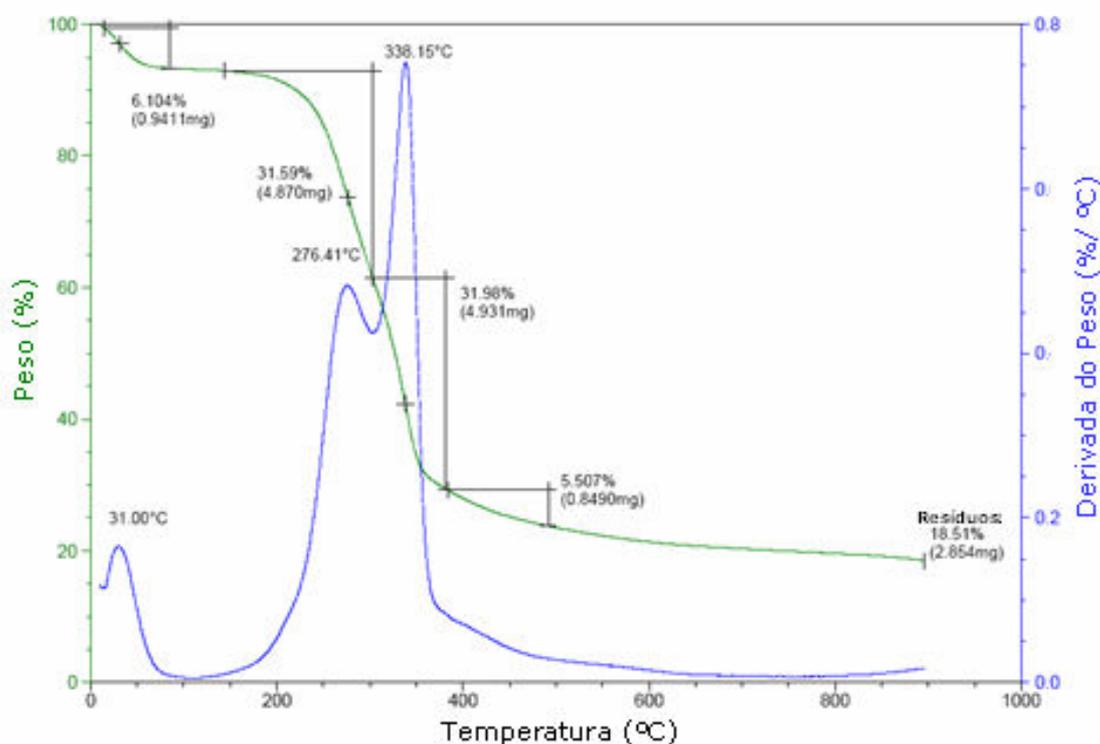


Figura 11- Curva de TG/DTG do endocarpo in natura com fluxo de $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera de nitrogênio

5.2 Determinação das propriedades químicas e físicas

5.2.1 Resultados de área superficial

A Tabela 4 apresenta as principais propriedades texturais dos carvões ativados, usados neste estudo, como área de superfície de BET, área e

volume de microporos, como também o diâmetro médio de poro, segundo o procedimento descrito no item 4.1.1.2.

Tabela 4- Resultados da área superficial de BET, área e volume de microporos, volume total dos poros e diâmetro médio do poro

CARVÕES	Área superficial de BET (m².g⁻¹)	Área de microporos (m².g⁻¹)	Volume Microporos (cm³.g⁻¹)	Volume total de poros (cm³.g⁻¹)	Diâmetro médio de poro (Å)
CAQ3	1250	964	0,45	0,70	22,5
CAQ7	1013	857	0,40	0,54	21,0
CAQ10	1068	895	0,42	0,60	21,0
CAF3	677	644	0,30	0,33	19,7
CAF7	473	454	0,21	0,23	19,5
CAF10	524	503	0,23	0,26	19,6

Como pode ser visto na Tabela 4, todos os CA são essencialmente microporosos, tendo a área e o volume de microporos, como também, o diâmetro médio de poro com magnitudes semelhantes. De uma forma geral, os sólidos estudados possuem áreas específicas de BET altas, exceto o CAF7 e o CAF10, que possuem áreas superficiais próximas a 600 m².g⁻¹, típicos de adsorventes com alto potencial de adsorção, segundo Da Silva (2006). Observa-se, por outro lado, que o CAQ3 é o que apresenta maior área de BET.

Sabendo que o tamanho do raio iônico do Ca (II) é igual a 0,99, e observando os valores dos diâmetros de poros, expostos na Tabela 4, se constata que todos os CA são adequados à remoção desse íon. Desta maneira, levando-se em conta o tamanho dos poros e a área superficial de BET, espera-se que o CAQ3 se apresente como o mais favorável à remoção do íon Ca (II).

As propriedades texturais dos carvões preparados foram avaliadas segundo a classificação original, proposta por Brunauer, Emmett and Teller (GREGG e SING, 1982), ver seção 3.2.3, e Figuras 12 e 13. A partir daquelas figuras verifica-se que os carvões revelam comportamento similar, com características do tipo I, que relaciona a adsorção em microporos, limitada a poucas camadas moleculares do adsorbato (RODELLA, 2001).

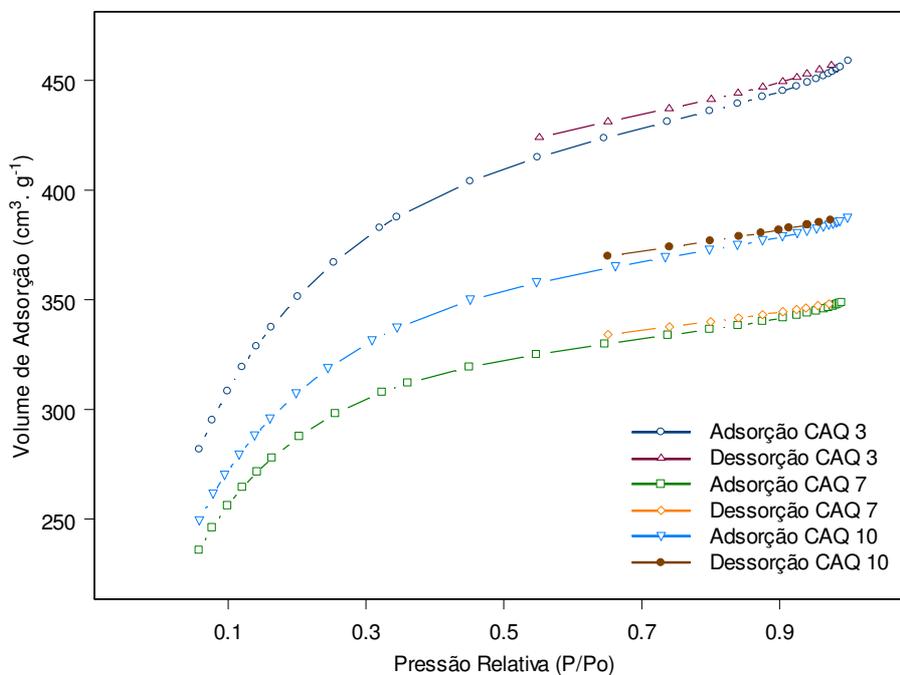


Figura 12– Isotermas de adsorção de N₂ dos carvões ativados quimicamente

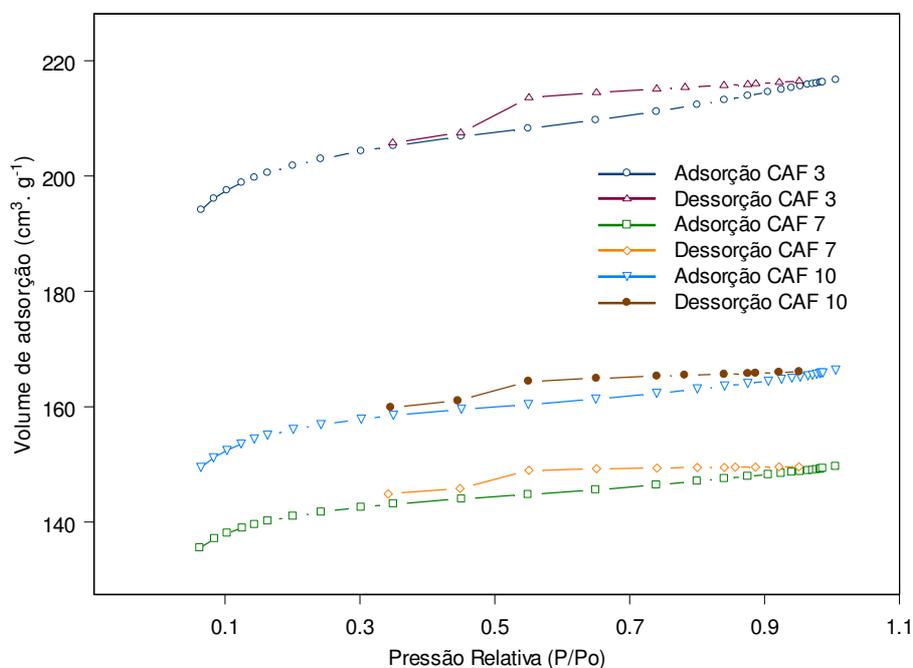


Figura 13– Isotermas de adsorção de N₂ dos carvões ativados ativados fisicamente

5.2.2 Determinação dos grupos por titulação de Boehm

A Tabela 5 mostra as características químicas superficiais de todos os carvões produzidos e modificados. Indicando a presença, principalmente, de grupos carboxílicos, fenólicos e lactônicos, nas superfícies desses carvões, assegurando a eles, o caráter ácido. Os dados, também, mostram que os grupos funcionais são apresentados em quantidades bastante semelhantes, sendo o lactônico o mais expressivo. Este comportamento só é diferenciado para os carvões CAF7 e CAF10, que possuem apenas grupos lactônicos.

Pode-se verificar, ainda, que em termos da magnitude dos grupos carboxílicos presentes nos carvões, a seguinte ordem é identificada: CAQ7 > CAQ10 > CAQ3 = CAF3. E, em termos de grupos lactônicos: CAF7 > CAQ7 > CAQ10 > CAQ3 > CAF3 > CAF10. Finalmente, no que tange a ordem de grandeza dos grupos fenólicos, os carvões, são assim arranjados: CAQ7 > CAQ10 > CAQ3 > CAF3 > CAF7 > CAF10.

Tabela 5- Grupos funcionais ácidos e básicos dos carvões obtidos

CARVÕES	Grupos ácidos (mEq g ⁻¹)			Grupos básicos (mEq g ⁻¹)
	Carboxílicos	Lactônicos	Fenólico	
CAQ3	1,88	2,51	1,82	0,14
CAQ7	2,11	2,96	2,57	0,02
CAQ10	1,93	2,70	2,09	0,15
CAF3	1,88	2,22	0,39	0,14
CAF7	Zero	3,46	0,18	0,65
CAF10	Zero	0,81	Zero	1,71

5.2.3 Determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ})

Observando a Figura 14, na qual são mostradas as curvas de afinidade de prótons para todos os carvões estudados, nota-se que todos os carvões ativados fisicamente e o CAQ10, possuem superfícies heterogêneas, com grupos ácidos e básicos. Enquanto que os carvões CAQ3 e CAQ7 possuem contribuições, apenas, de cargas negativas, confirmando predominância de sítios ácidos, os quais liberam prótons em solução.

Constata-se, também, que a magnitude das cargas negativas tende a aumentar, à medida que o pH cresce. Tal comportamento já havia, anteriormente, sido observado em carvão ativado (MENEDEZ et al., 1995; VALENCIA, 2007). Estes fatos induzem que o carvão CAQ7 deverá oferecer maiores condições à adsorção de cálcio, para os menores valores de pH.

Neste trabalho, os carvões ativados quimicamente (CAQ) apresentaram pH_{PCZ} inferiores a 6, enquanto que para os ativados fisicamente (CAF) os pH_{PCZ} ocorrem para valores superiores a 6.

Assim, levando em conta que a força eletrostática pode ser o vetor principal na adsorção de cátions sobre o CA, deve-se esperar que: o CAQ7 apresente condições favoráveis à adsorção, para $pH > 3$; o CAQ3 e o CAQ10 para $pH > 4$, e os carvões ativados fisicamente, quando o $pH > 6$.

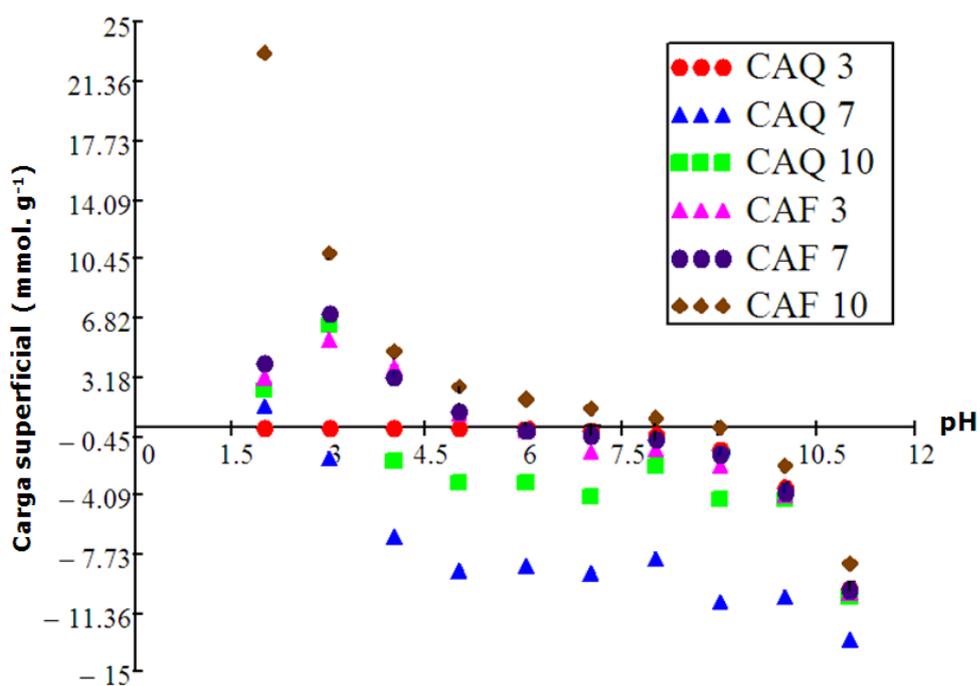


Figura 14- Determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) e cargas superficiais, com NaCl 0,1 mol L⁻¹

Analisando-se os resultados dos pH_{PCZ} dos carvões CAQ7 e CAF3 (Figura 15) e comparando-se com os da Figura 14, observa-se que ocorreu uma mudança no pH_{PCZ} do CAQ7, que passou de pH < 2 para pH = 3. Enquanto que para o CAF3 a variação da concentração de NaCl não proporcionou alteração no pH_{PCZ}.

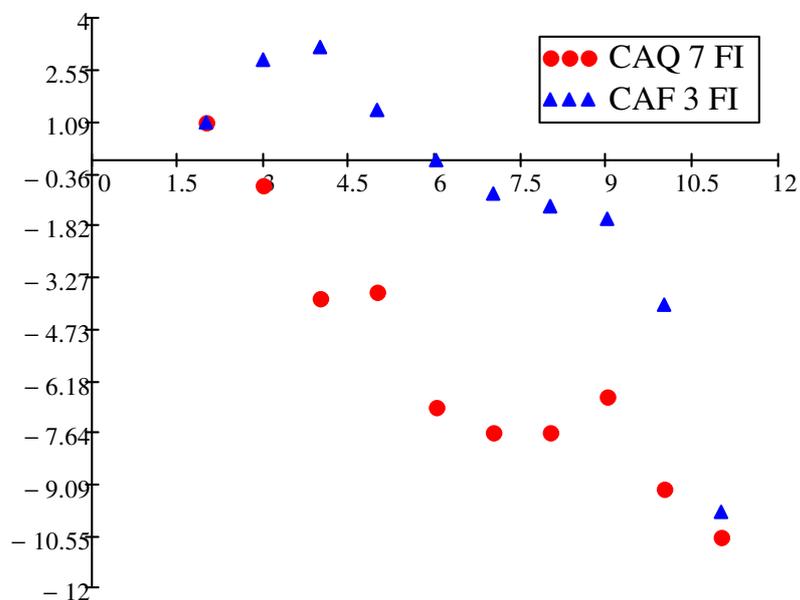


Figura 15- Determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) e cargas superficiais do CAQ7 e CAF3, com NaCl 0,01 mol L⁻¹

5.2.4 Determinação das cinzas

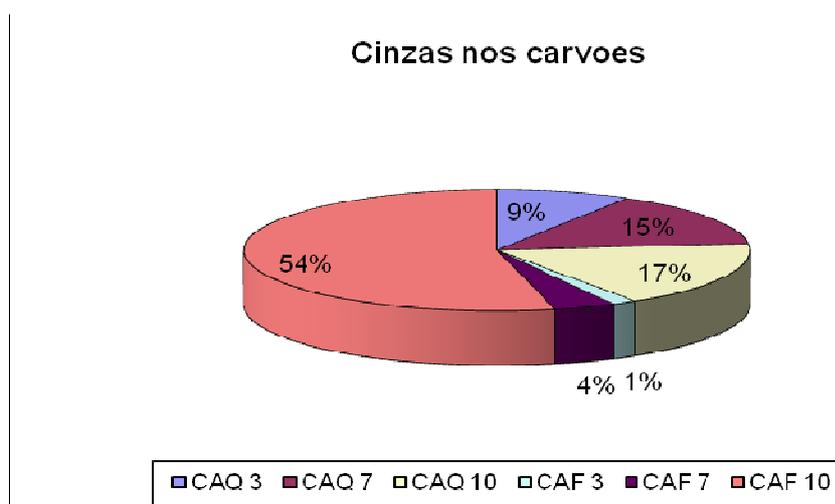
O teor de cinzas dos carvões estudados é mostrado na Tabela 6. A partir desta, comprova-se que todos os carvões possuem baixos teores de cinzas, quando comparados com carvões comerciais cujos níveis superam os 10 %, sobretudo, com os de bagaço de cana-de-açúcar, com valores mais elevados do que 15 % (BERNARDO et al.,1997).

Os carvões que receberam tratamento com ácido (CAQ3 e CAF3) são praticamente isentos de cinzas. Enquanto os tratados com solução básica (CAQ10 e CAF10) possuem os maiores percentuais.

Tabela 6- Conteúdo de cinzas de todo os carvões analisados

Carvões	Cinzas (%)
CAQ3	1,36
CAQ7	2,33
CAQ10	2,78
CAF3	0,25
CAF7	0,62
CAF10	8,51

A Figura 16 mostra a porcentagem de cinzas dos seis tipos de carvões analisados. O valor mínimo para as cinzas foi 0,25 e o máximo de 8,51 em porcentagem. A média de cinzas para todos os carvões foi de 2,64. Não há moda, ou seja, não houve repetição na quantidade de cinzas nos carvões.



Fonte: Pesquisa direta

Figura 16- Porcentagem de cinzas nos carvões

5.2.5 Micrografia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens da superfície dos carvões ativados são apresentadas nas Figuras 17 e 18.

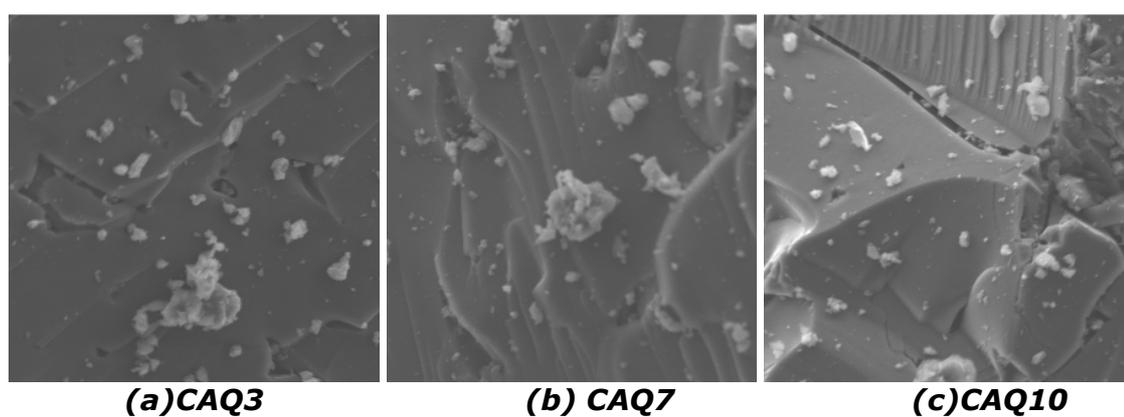


Figura 17- Micrografias obtidas através do MEV da superfície dos carvões (a) CAQ3, (b) CAQ7 e (c) CAQ10

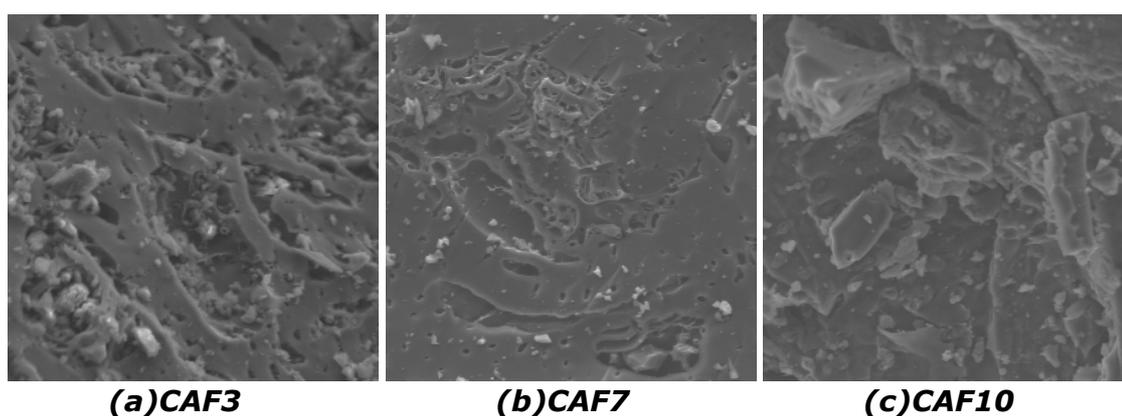


Figura 18- Micrografias obtidas através do MEV da superfície dos carvões (a) CAF3, (b) CAF7 e (c) CAF10

Ao analisar a Figura 17, comprova-se a semelhança na morfologia dos carvões, identificando-se que o tratamento superficial, descrito no item 4.4, não modificou a estrutura do carvão.

Para os carvões ativados fisicamente, ver Figura 18, as imagens mostram diferenças significativas em relação aos carvões ativados quimicamente, ver Figura 17. Comparando os carvões CAF observa-se um aumento no número de poros na superfície do CAF3, ver Figura 18 (a). Este resultado está de acordo com as respectivas áreas superficiais obtidas, ver Tabela 4.

5.3. Determinação das condições experimentais

5.3.1 Determinação do tempo de equilíbrio

O resultado pode ser visto na Figura 19, que mostra a distribuição da quantidade de cátions retidos no sólido, em função do tempo de contato. Identifica-se que, após o ajuste do pH, o tempo de equilíbrio da remoção, se dá nos primeiros 10 min, para todos os carvões estudados. Nestas circunstâncias pode-se destacar que os sítios disponíveis são facilmente acessíveis sem a ocorrência de impedimento estérico ao íon cálcio. Este resultado apresenta concordância com o estudo realizado por Osvaldo (2007) usando bagaço de cana-de-açúcar tratado com EDTA, para a remoção de cálcio, e com o de Sousa (2007), usando casca de coco verde para adsorção de metais.

O curto período de tempo necessário para alcançar as condições de equilíbrio assegura eficiência e economia no processo (PINO, 2005). Este comportamento é distinto daquele apresentado por outros sólidos como as zeólitas, cujos tempos de equilíbrio podem ser superiores a 5 h (JIMENEZ et al., 2004) ou 24h (CARVALHO et al., 2005).

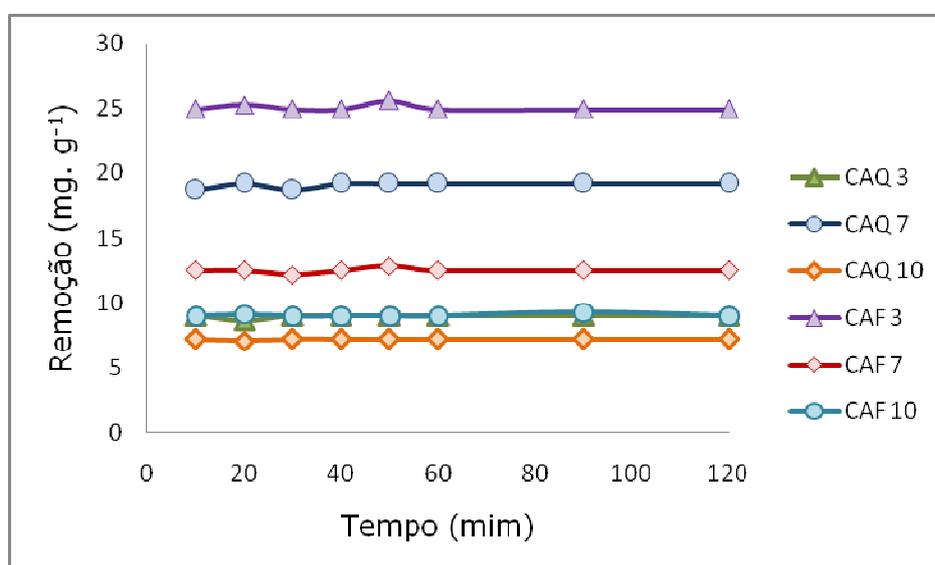


Figura 19- Cinética de adsorção dos carvões estudados

5.3.2 Efeito do pH na remoção de Cálcio

A Figura 20 apresenta, para todos os carvões analisados, o comportamento da remoção de Ca (II), em termos do pH da solução. Em princípio, todos os carvões ativados fisicamente só teriam adsorção favorecida, pela natureza das cargas eletrostáticas, ver Figura 14, para pH acima de 6, enquanto que, nos quimicamente ativados, a adsorção deveria

ser estimulada só a partir do pH = 4. Analisando-se a Figura 20, constata-se que para pH = 4, todos os carvões, a exceção do CAF3, apresentam limite mínimo de adsorção da ordem de 10 mg.g^{-1} , o que leva a se imaginar a existência de outros fatores contribuintes para adsorção, que não o da troca iônica, a exemplo da complexação, Castilla (2004) e Mohan (2006). De fato, percebe-se uma progressão significativa nessa habilidade, quando o pH ficou acima de 6. Neste sentido, ganham destaques os carvões CAF3 e CAQ7, provavelmente, por disporem de um menor número de grupos básicos e maior número de grupos lactônicos; e no caso do CAF3, por apresentar grupos fenólicos em nível mais alto, dentre os carvões ativados fisicamente. Verifica-se, ainda, uma identidade de comportamento para os carvões CAQ3 e CAF7, no que tange às suas cinéticas, ver Figura 19, cujos valores de adsorção, para pH = 7, foram semelhantes aos identificados na Figura 20. Dessa figura percebe-se, ainda, o fraco nível de adsorção dos carvões CAQ3, CAQ10 e CAF10, pouco influenciados pela ação do pH. Nota-se, ainda, que para pH acima de 8 a capacidade de adsorção do carvão CAF3 não é alterada. Finalmente, fica visível que o aumento de pH acima de 9 poderá beneficiar, ainda, a adsorção do íon cálcio no carvão CAQ7, contanto que não ultrapasse o valor de pH 10 quando ocorre a precipitação do mesmo.

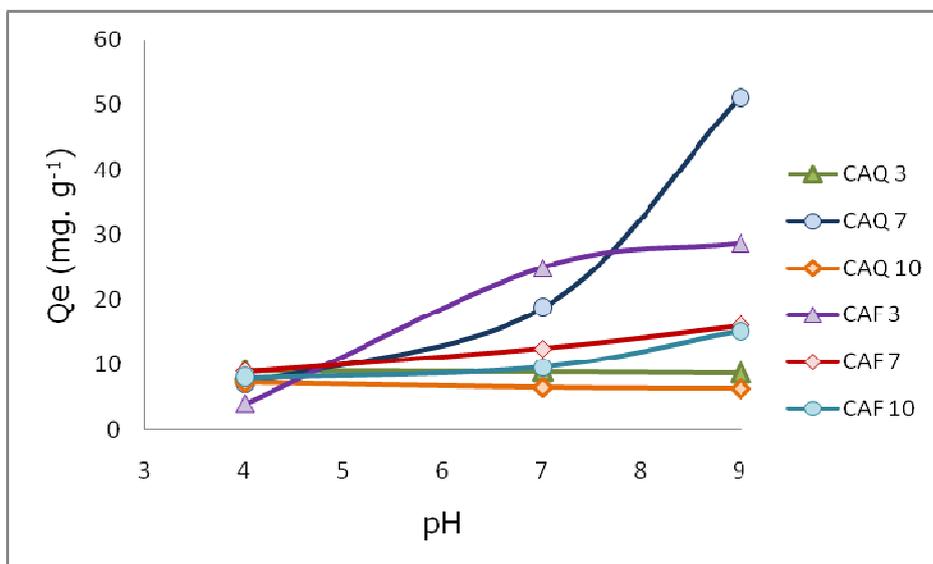


Figura 20- Influência do pH na adsorção dos íons cálcio

5.3.3 Isotermas de adsorção

As isotermas de íons cálcio de todos os carvões são mostradas nas Figuras 21 e 22. Estas curvas indicam que as interações entre o soluto e o solvente favorecem a atração entre o adsorvente e soluto (AYRANCI, 2004), sendo elas caracterizadas por isoterma do tipo L, segundo Giles et al. (1974).

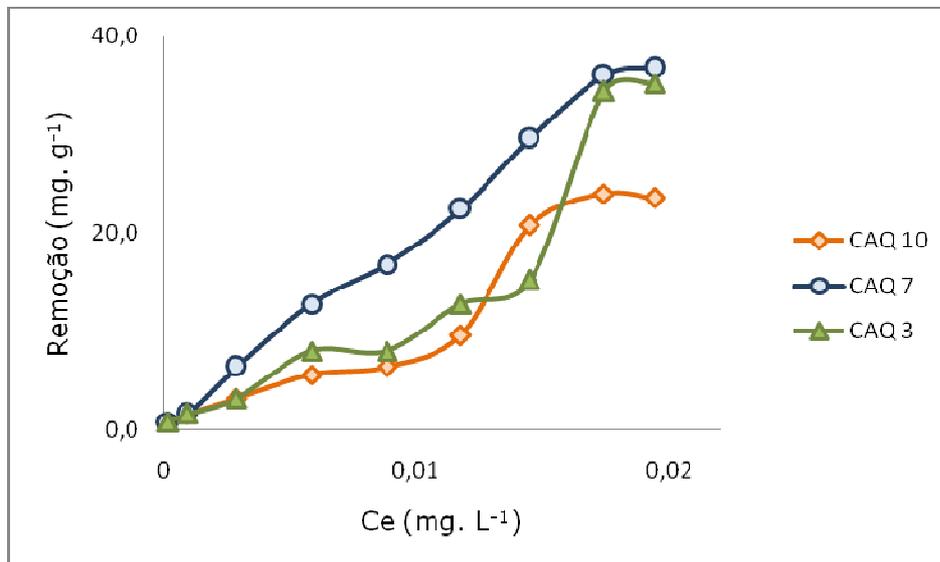


Figura 21- Isotermas dos carvões ativados quimicamente

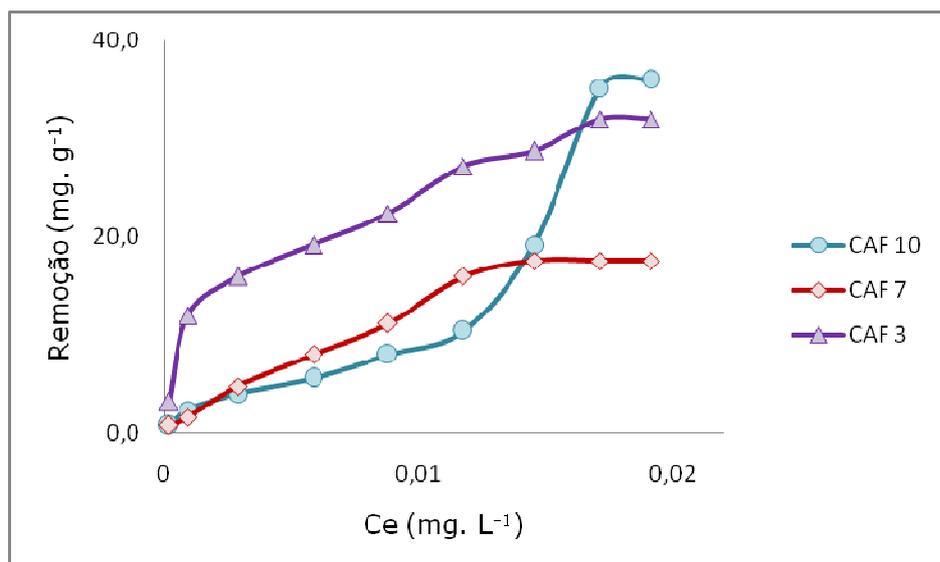


Figura 22- Isotermas dos carvões ativados fisicamente

Para uma melhor avaliação teórica dos mecanismos de adsorção, foram feitas comparações entre as isotermas experimentais e as teóricas correspondentes aos modelos de Langmuir, que propõe um mecanismo de adsorção homogênea, e de Freundlich que considera que a sorção se dá em superfícies heterogêneas.

Os gráficos linearizados pelo modelo de Lagmuir, para todos os carvões, encontram-se nas Figuras 23 a 28. Enquanto os parâmetros obtidos estão dispostos na Tabela 7.

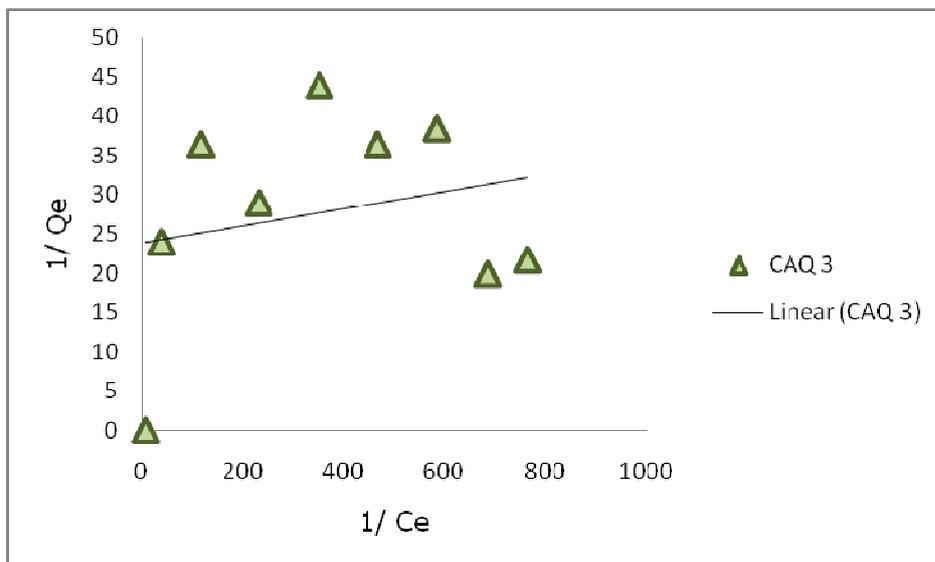


Figura 23- Modelo de Lagmuir para CAQ3

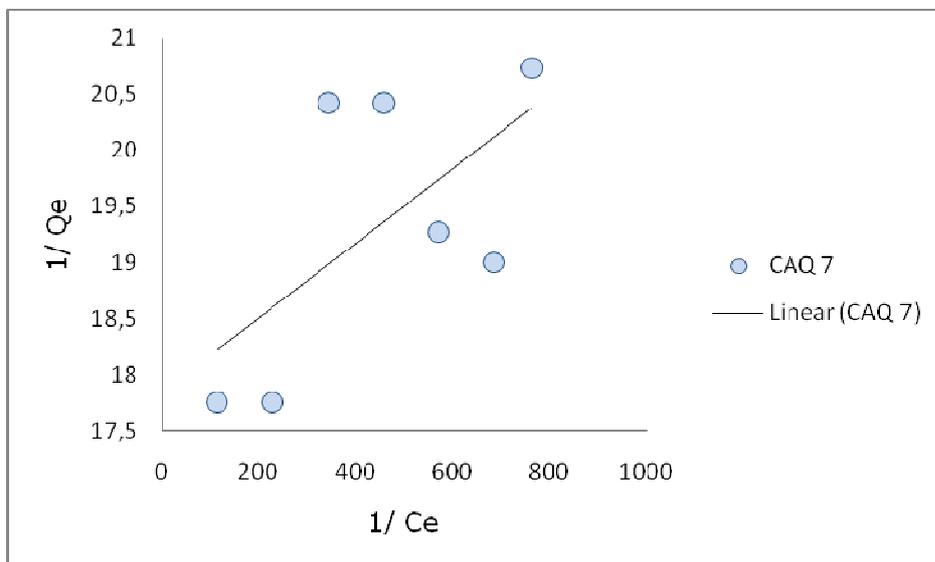


Figura 24- Modelo de Lagmuir para CAQ7

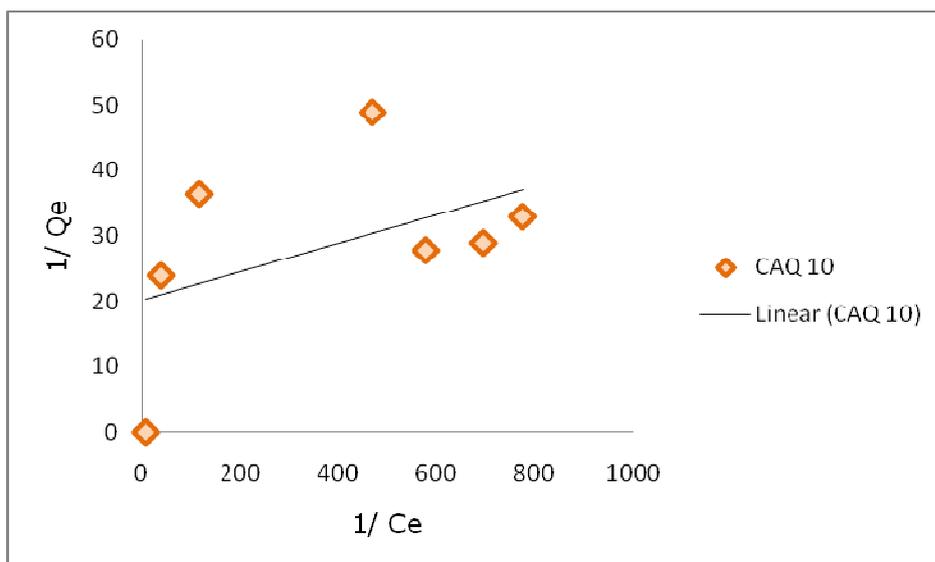
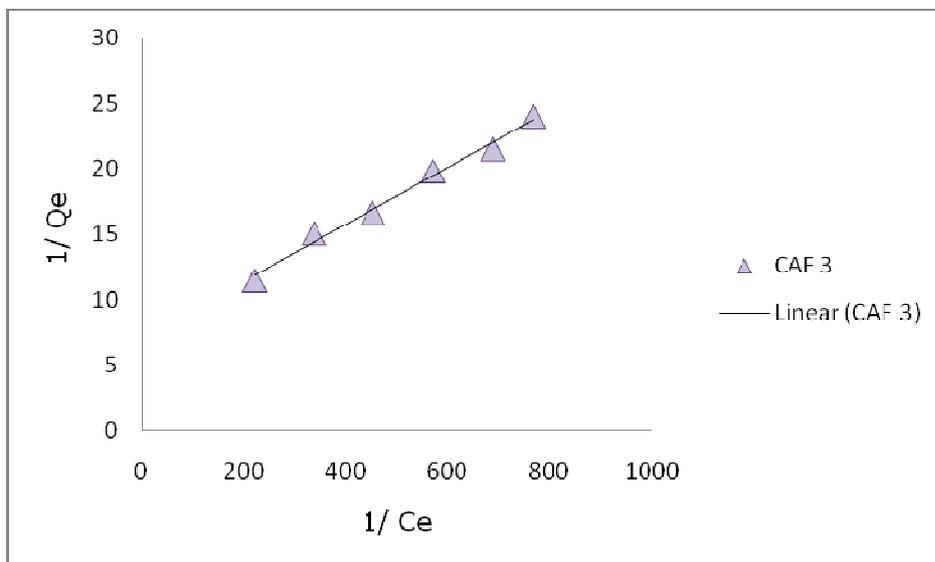
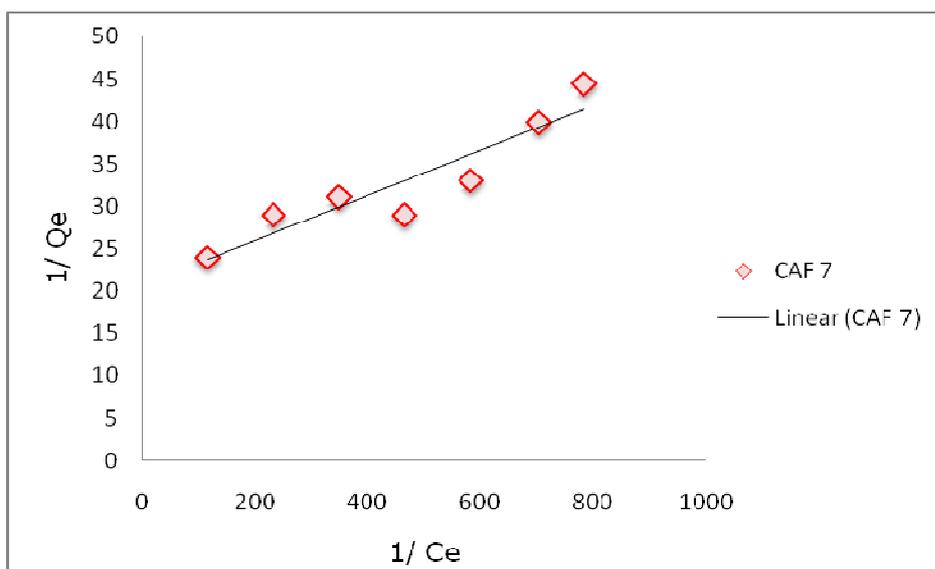


Figura 25- Modelo de Lagmuir para CAQ10

**Figura 26-** Modelo de Lagmuir para CAF3**Figura 27-** Modelo de Lagmuir para CAF7

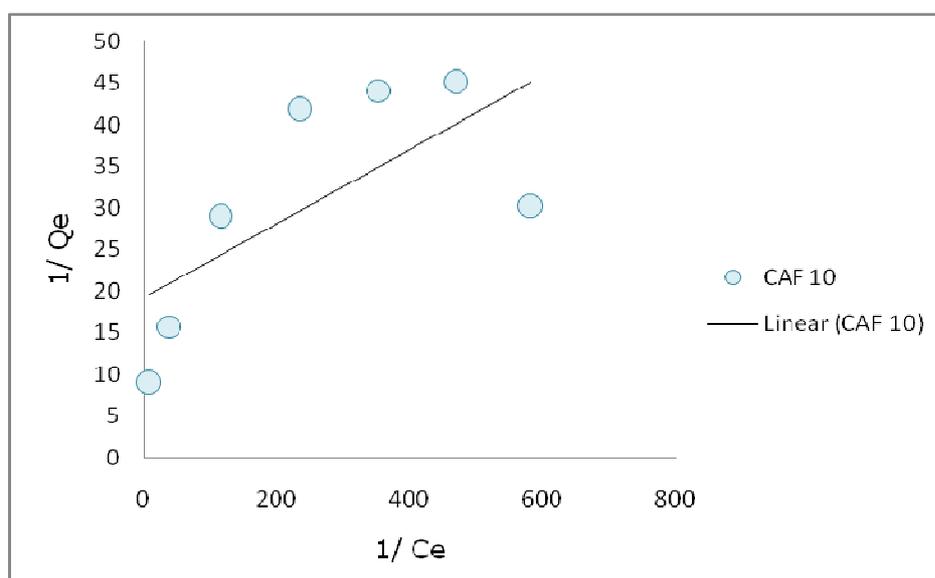


Figura 28- Modelo de Lagmuir para CAF10

Os parâmetros relacionados com o modelo de Langmuir, e obtidos a partir das isotermas de adsorção, são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7- Parâmetros de Lagmuir a 27 °C

Carvões	$Q_{\text{máx}}(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R_L	R^2
CAQ3	100,00	$4,2 \cdot 10^{-2}$	0,053
CAQ7	333,33	$5,6 \cdot 10^{-2}$	0,394
CAQ10	47,62	$4,9 \cdot 10^{-2}$	0,223
CAF3	47,62	$14,1 \cdot 10^{-2}$	0,989
CAF7	38,46	$4,8 \cdot 10^{-2}$	0,861
CAF10	22,73	$5,1 \cdot 10^{-2}$	0,473

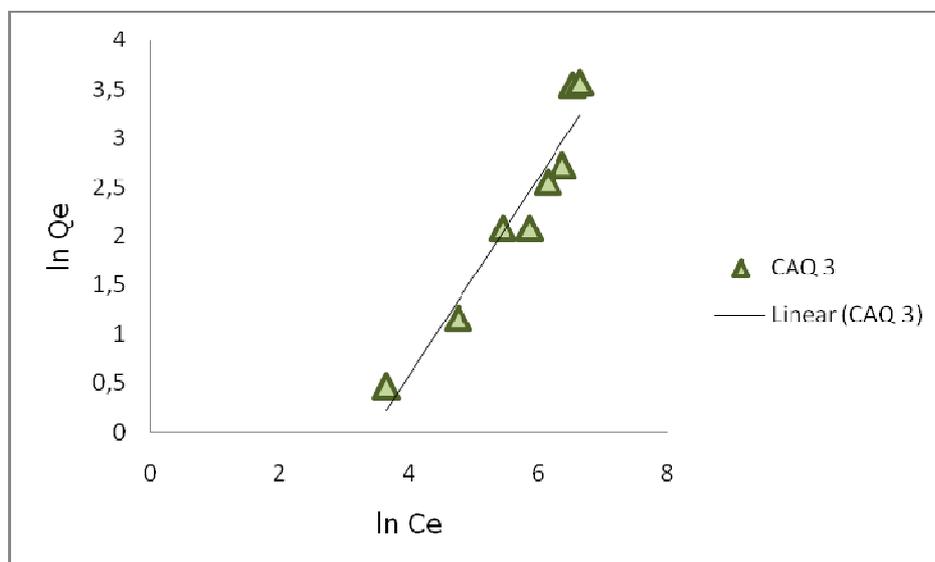
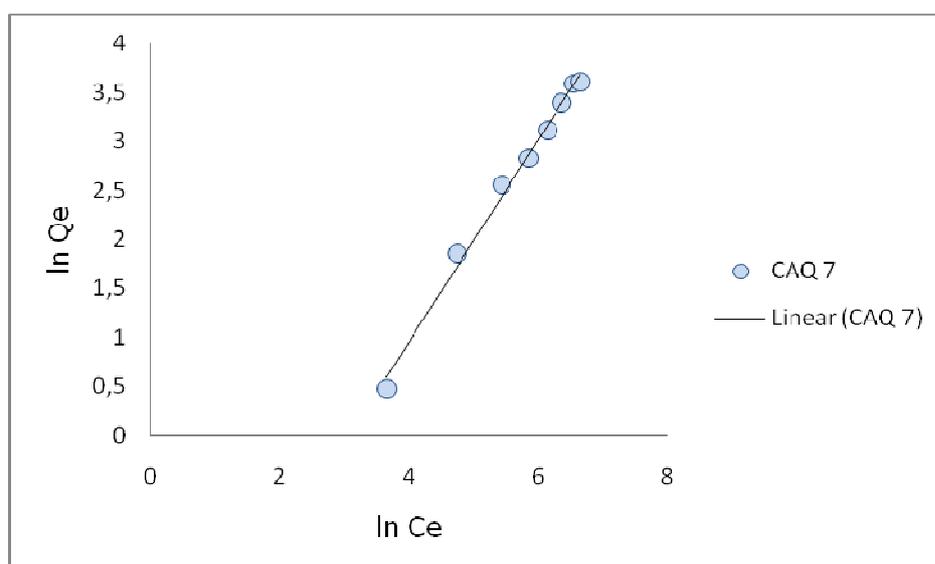
A Tabela 8 contém os parâmetros associados ao modelo de Freundlich.

Tabela 8- Parâmetros de Freundlich a 27 °C

Carvões	K_f	n	R²
CAQ3	0,29	1,00	0,925
CAQ7	0,32	1,00	0,992
CAQ10	0,32	1,07	0,958
CAF3	1,00	2,69	0,976
CAF7	0,09	1,22	0,982
CAF10	0,08	1,13	0,849

A magnitude dos parâmetros obtidos pelas isotermas ajuda a determinar a capacidade dos diferentes adsorventes, mesmo que a análise de comparação seja difícil, devido à utilização de diferentes condições experimentais. Segundo os dados, os sólidos estudados, podem adsorver os íons de cálcio, visto que apresentam valores de $n > 1$, indicando uma interação forte entre o adsorbato e o adsorvente (AKSU, 2008).

De acordo com os dados dispostos nas Tabelas 7 e 8, e levando-se em conta, apenas, os valores de R^2 , fica evidente que o modelo que melhor se ajusta os dados experimentais é o de Freundlich. Esta evidência é reforçada ao se considerar a magnitude das constantes (K), que está relacionada com a capacidade de adsorção relativa.

**Figura 29-** Modelo de Freundlich para CAQ3**Figura 30-** Modelo de Freundlich para CAQ7

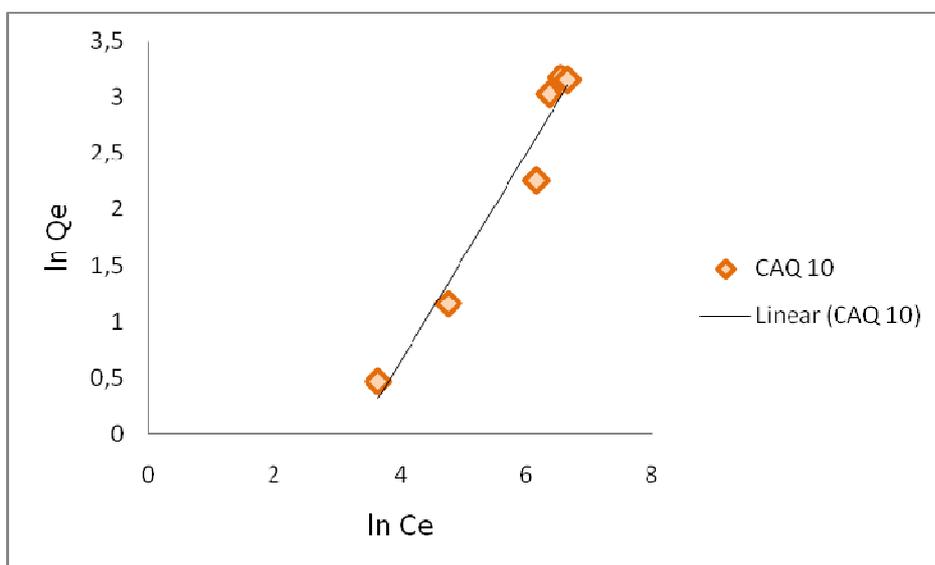


Figura 31- Modelo de Freundlich para CAQ10

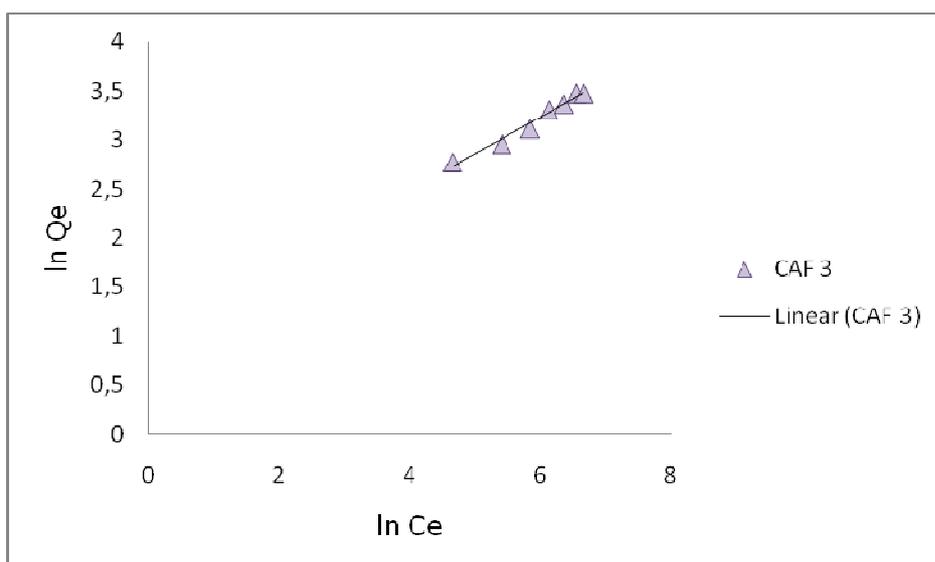


Figura 32- Modelo de Freundlich para CAF3

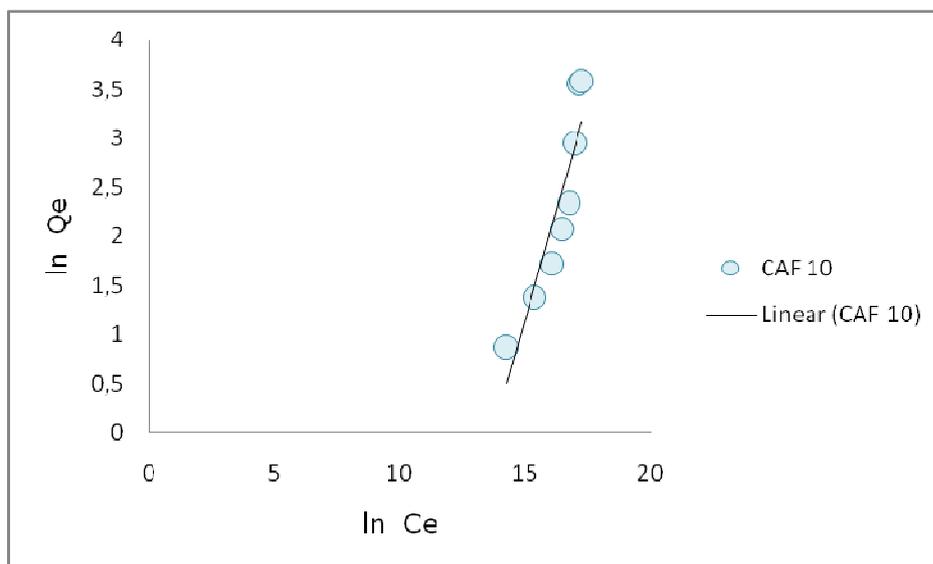


Figura 33- Modelo de Freundlich para CAF7

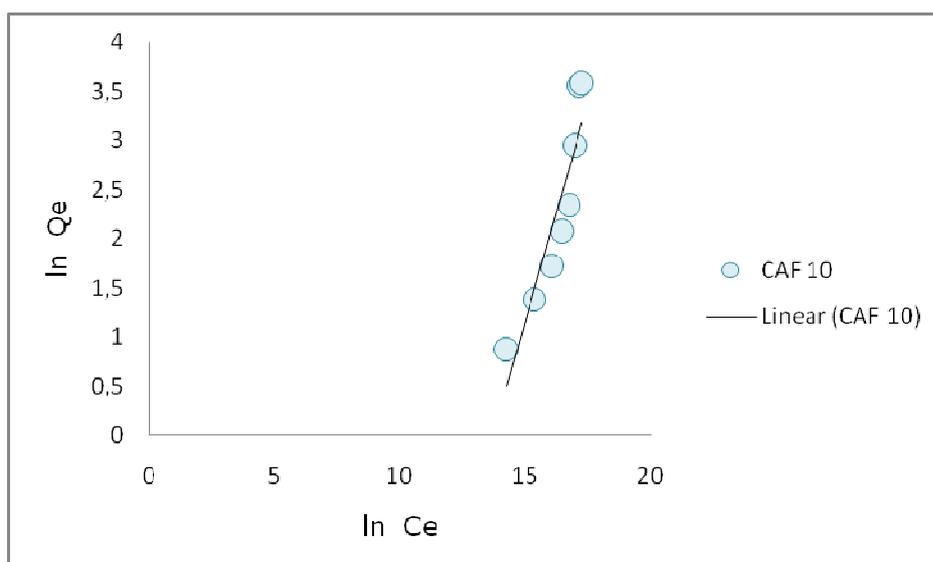


Figura 34- Modelo de Freundlich para CAF10

5.3.4 Força Iônica

Os resultados relacionados com a força iônica, para todos os carvões estudados, são apresentados nas Figuras 35 e 36.

As isotermas obtidas sob a ação de forças iônicas, em todos os carvões, são da classe L, de acordo Giles (1974).

A Figura 35 compara o grau de cobertura nos carvões CAQ3 e CAQ10, com e sem atuação da força iônica. Observa-se que a presença da força iônica fez reduzir a capacidade de adsorção daqueles carvões, tendo em vista, provavelmente, a promoção da estabilidade dos cátions metálicos, pela existência de grande número de íons negativos. Em outros termos, deve ter ocorrido um aumento da densidade de carga positiva nas proximidades dos centros básicos dos carvões (DE SOUSA et al., 2007). Por outro lado, o CAQ7 mostrou um comportamento contrário, uma vez que a força iônica produziu, conseqüentemente, um aumento de carga negativa em torno daquele carvão.

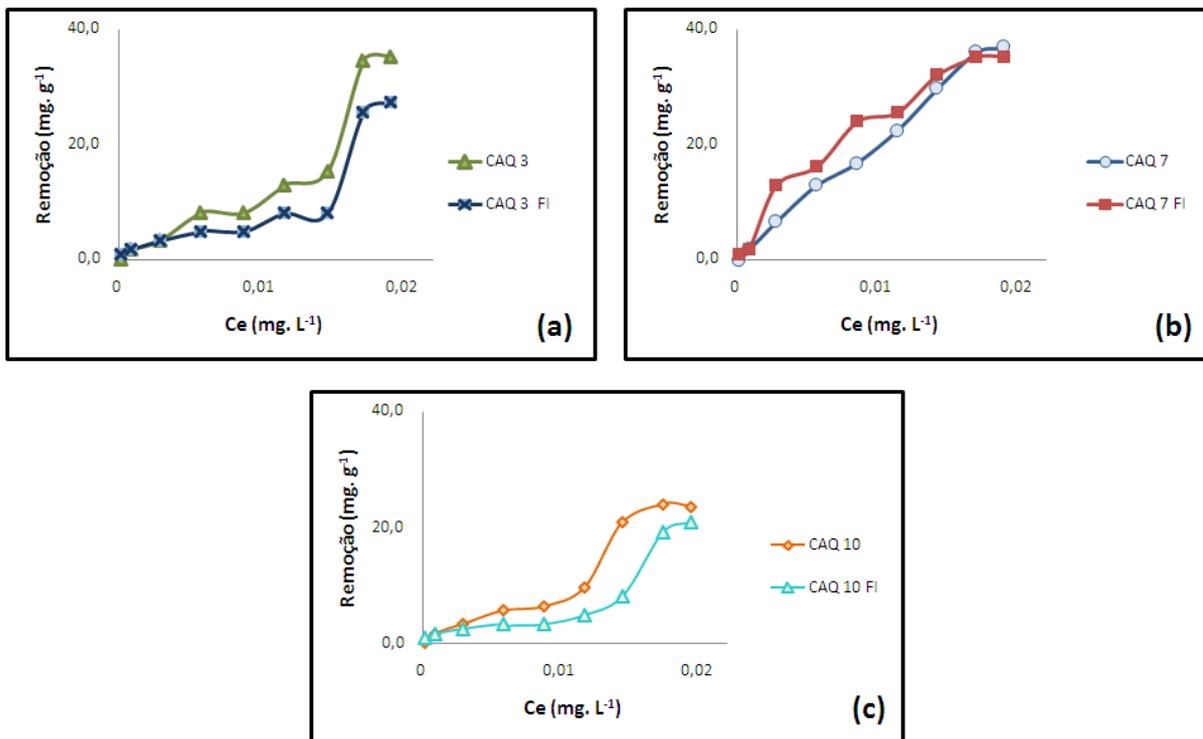


Figura 35- Isotermas de adsorção dos carvões: (a) CAQ3, (b) CAQ7 e (c) CAQ10 com e sem adição de NaCl, pH 7

De uma forma geral, ver Figura 36, com o aumento da força iônica do meio, as isotermas de adsorção obtidas experimentalmente, no caso dos carvões ativados fisicamente, mostraram valores de capacidade mais elevados para os carvões CAF3 e CAF10, pelo menos a partir de uma determinada concentração. E uma menor capacidade de adsorção para o CAF7.

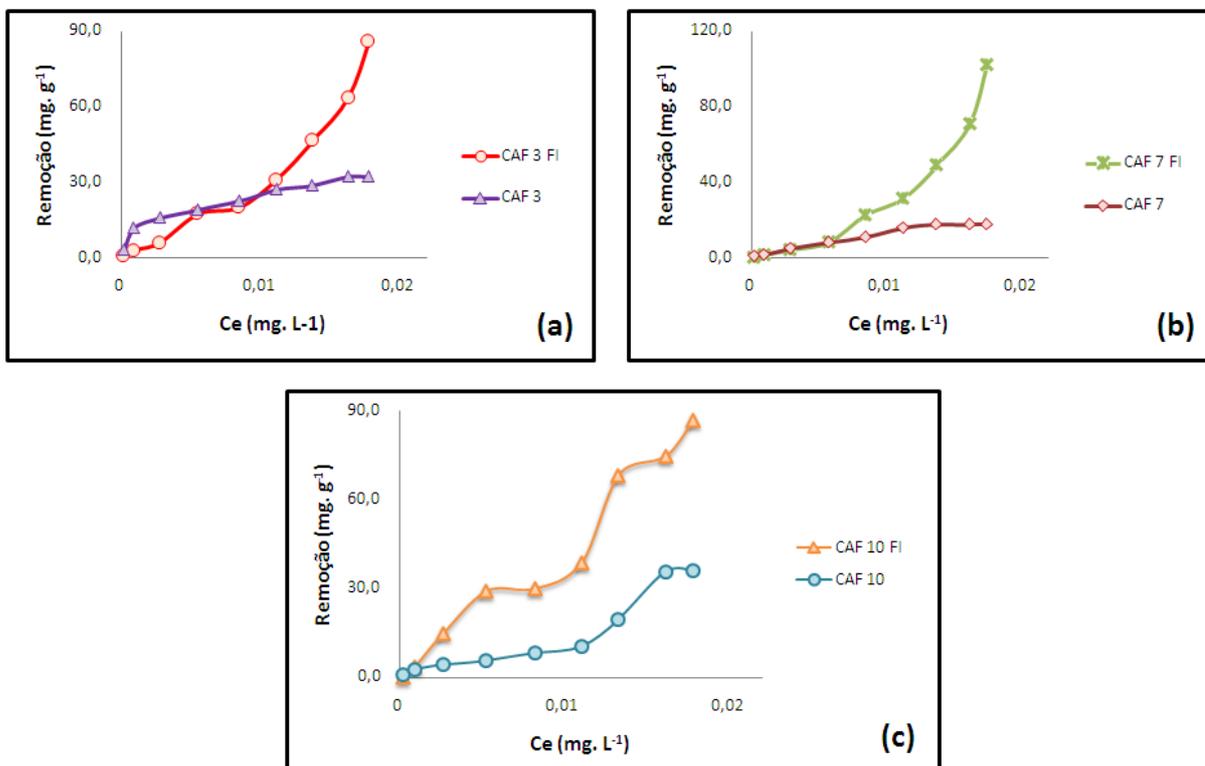


Figura 36- Isothermas de adsorção dos carvões: (a) CAF3, (b) CAF7 e (c) CAF10 com e sem adição de NaCl, pH 7

As Figuras de 37 a 42 mostram as isothermas de adsorção de cálcio nos carvões CAQ7 e CAF3, usando duas concentrações de NaCl em pH 4, 7 e 9. Inicialmente o carvão CAQ7, a pH 4 e 7, e o CAF3, a pH 9 apresentaram maior adsorção na menor concentração do sal. Para estes carvões a interação eletrostática parece se sobrepôr aos outros mecanismos de adsorção, em virtude da grande interação entre o cálcio e os sítios negativos da superfície daqueles sólidos. Por outro lado, no CAF3 (pH 4 e 7), as interações que controlam a adsorção são do tipo não eletrostáticas, visto que, a carga líquida da superfície é positiva até pH próximo a 6, ver Figura

14. No caso do CAQ7 ($\text{pH} = 9$), com carga líquida superficial negativa, a elevação da força iônica resulta no aumento da adsorção de cálcio. Como esta alteração do meio contribuiu para reduzir a densidade de carga positiva em torno do íon cálcio, o resultado final foi a diminuição da interação com os sítios da superfície.

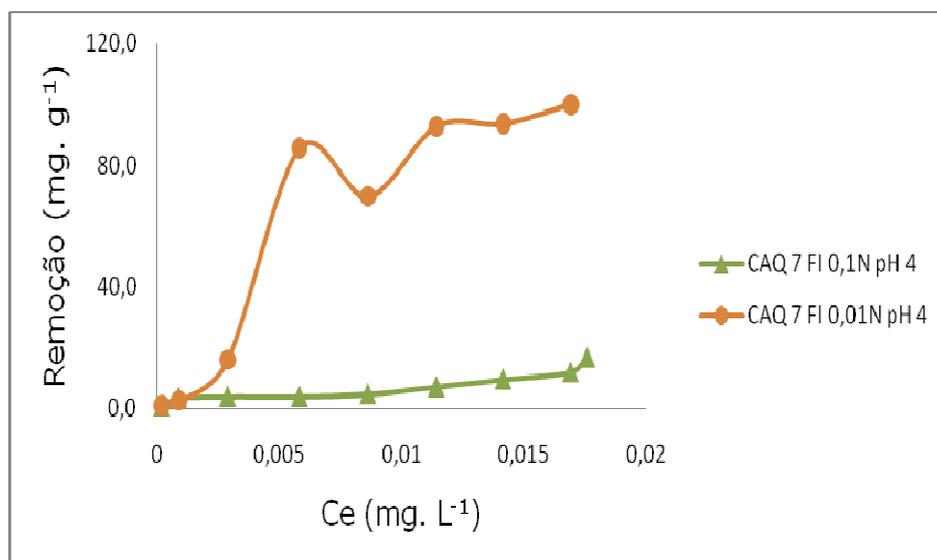


Figura 37- Isotermas de adsorção do carvão CAQ7, pH 4, sob a influência de intensidades de força iônica diferentes

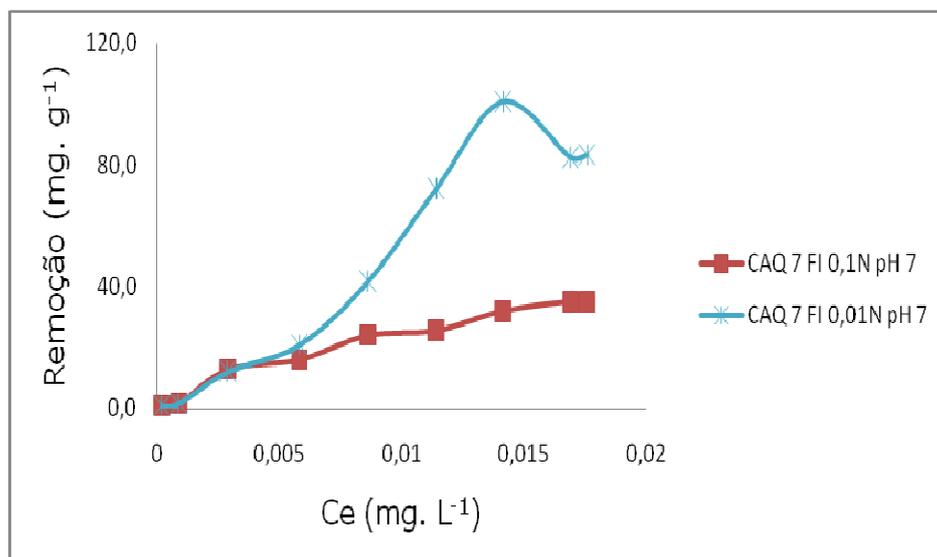


Figura 38- Isotermas de adsorção do carvão CAQ7, pH 7, sob a influência de intensidades de força iônica diferentes

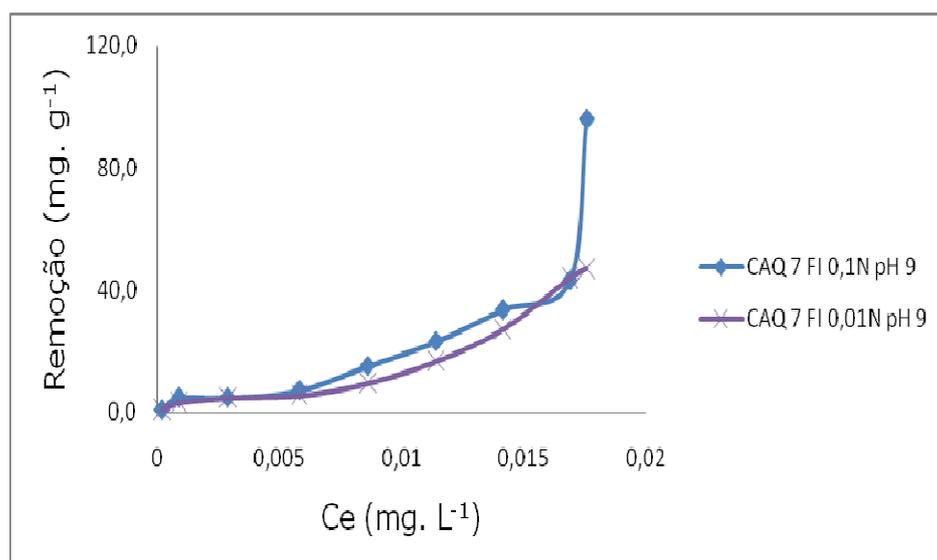


Figura 39- Isotermas de adsorção do carvão CAQ7, pH 9, sob a influência de intensidades de força iônica diferentes

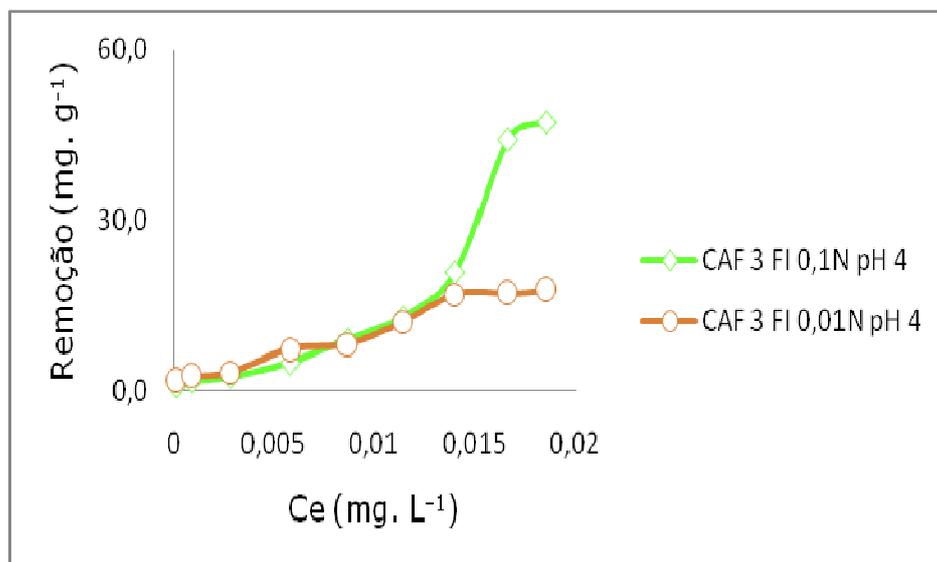


Figura 40- Isotermas de adsorção do carvão CAF3, pH 4, sob a influência de diferentes intensidades de força iônica

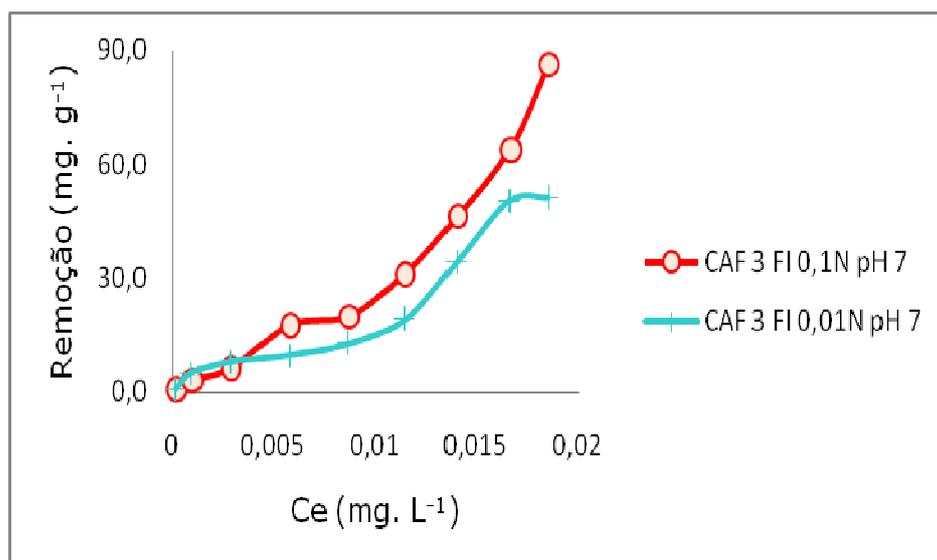


Figura 41- Isotermas de adsorção do carvão CAF3, pH 7, sob a influência de diferentes intensidades de força iônica

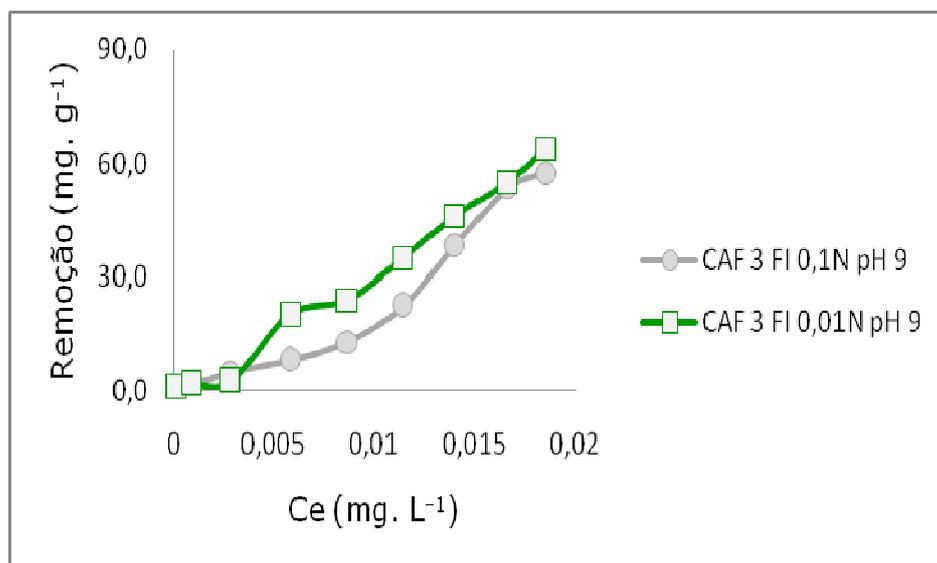


Figura 42- Isotermas de adsorção do carvão CAF3, pH 9, sob a influência de diferentes intensidades de força iônica

5.3.5 Influência da massa do adsorbente

Neste estudo relacionado com a influência da massa de adsorbente, foi observado (ver Figura 43) um aumento na eficiência da remoção, para ambos os carvões, quando se elevou a quantidade de massa do sólido, tendo-se fixado a concentração e a quantidade da solução. Estas ocorrências são justificadas pelo aumento dos sítios ativos relacionados com o acréscimo das massas. O CAF3 atingiu o equilíbrio com uma massa de aproximadamente 0,60 g, sendo o seu limite de 95 % de adsorção. O desempenho do CAQ7 foi semelhante, tendo apresentado um patamar de 80 %.

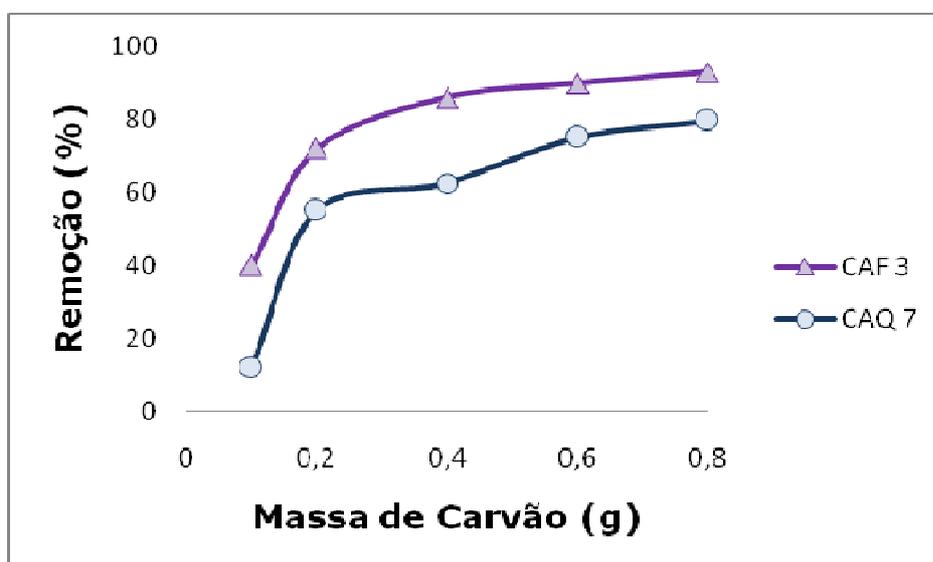


Figura 423- Influência da massa de carvão na adsorção de cálcio

5.4 Ensaios de adsorção em coluna

A solução escolhida apresentou inicialmente, dureza conferida por íons cálcio de 91 mg.L^{-1} . Após a passagem pelo filtro com leito fixo, na vazão de 10 mL.mim^{-1} , a dureza conferida por íons cálcio foi reduzida, como pode ser visualizado na Tabela 9. Um aumento na massa de CA no filtro favoreceu ao aumento da quantidade adsorvida em sua superfície, concordando com os resultados obtidos no item 5.3.5.

Tabela 9- Redução da dureza total e dureza de íons cálcio após passagem por uma coluna com leito fixo a um fluxo de 10 mL.min⁻¹

Carvão	Massa de CA(g)	Teor Ca²⁺(mg.L⁻¹)	Redução de Ca²⁺ (%)
CAQ7	5,00	91	19,23
CAQ7	10,00	91	38,46
CAF3	5,00	91	6,59
CAF3	10,00	91	43,41

Capítulo VI

Conclusões

6. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos no presente estudo conduziram às seguintes conclusões:

Nas medições das áreas superficiais através do método de BET os carvões ativados quimicamente apresentaram áreas superficiais, aproximadamente, duas vezes maiores do que aquelas dos carvões ativados fisicamente.

Todos os sólidos estudados dispunham de superfícies ácidas, indicadas pelos grupos funcionais.

O estudo cinético mostrou que o tempo de equilíbrio é rápido, e ocorre nos primeiros 10 min. Este comportamento contribui para uma condição de economia nas plantas de tratamento de água, uma vez que outros adsorventes, a exemplo das zeólitas, necessitam de tempos de contato acima de 5 h, para fornecerem resultados satisfatórios (KADIRVELU et al., 2002).

O pH, como era esperado, destacou-se como uma variável importante no controle da adsorção de íons Ca (II). Dois carvões, todavia, tiveram seus potenciais de adsorção mais influenciados por este parâmetro: o CAQ7 e o CAF3. As medições de pH_{PCZ} mostraram que :

1. O carvão CAQ7 foi o mais eletronegativo;
2. O CAQ3 o mais neutro;
3. O CAQ10 o mais eletropositivo.

A redução da força iônica da solução, basicamente, não teve influência nos pH_{PCZ} dos carvões CAF3 e CAQ7. À medida que o pH evolui acima do valor 7, para a maioria dos carvões (CAQ7, CAF3, CAF7, CAF10), há aumento na capacidade adsorptiva de íons Ca^{2+} , consoante com o espectro de pH_{PCZ} daqueles carvões, que tendem a ser mais eletronegativos. O carvão CAQ3, que tem carga neutra até, aproximadamente $pH = 10$, segundo o mesmo espectro, foi um dos que apresentou baixo desempenho na adsorção de íons Ca^{2+} , e teve um comportamento, praticamente, uniforme nesta adsorção, com a variação do pH. O CAQ10, não tem, todavia, comportamento regido pelo mencionado espectro, apresentando o mais baixo rendimento na adsorção daquele íon.

Foi observado, ainda, que o uso de uma solução com força iônica mais fraca, melhorou a adsorção, para os carvões CAQ7 (a pH 4 e 7), e o CAF3 – a $pH = 9$. Já nos outros casos analisados - CAQ7 com meio a $pH = 9$, ou CAF3 com meio a $pH = 4$ e 7 – a maior concentração de força iônica favoreceu a remoção.

A análise das isotermas indicou que os sólidos estudados são eficientes para adsorverem tanto a baixas, como a altas concentrações. Demonstram, ainda, que o modelo que melhor descreveu tal comportamento foi o de Freundlich.

O tratamento superficial dos carvões ativados fisicamente resultou-se eficiente, destacando o carvão CAF3 como o de maior capacidade na remoção de $Ca(II)$. Verificou-se, ainda, que tal tratamento, não destrói a estrutura do carvão como pode ser confirmado através das micrografias obtidas pelo MEV.

Embora a magnitude dos volumes totais de poros, e dos microporos dos carvões quimicamente ativados serem, visivelmente, superiores aos dos ativados fisicamente, constatou-se que a adsorção do carvão CAF3, foi superior a do CAQ7, dentre todos os outros quimicamente ativados. Esta verificação demonstra que parâmetros texturais, como a área superficial de BET, não se torna elemento suficiente para assegurar uma supremacia na adsorção.

Os resultados aqui apresentados levam a crer que a via adsortiva deve ser um processo de remoção, ou de redução de dureza da água, efetivo, e bastante competitivo com os processos tradicionalmente empregados nas indústrias, por serem complexos e dispendiosos.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Verificar a influência do tempo de contato e da concentração do reagente durante o tratamento superficial;

Fazer uso de outros sais na determinação do ponto de carga zero (PCZ);

Após a determinação do ponto de carga zero (PCZ), fazer determinação de grupos funcionais para verificar possíveis mudanças ocorridas na estrutura dos sólidos;

Efetuar o estudo da regeneração dos sólidos.

REFERÊNCIAS

AGUIAR, M. R. M. P. de; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova*, **25: 1145, 2002.**

AHMEDNA, M.; MARCHALL, W. E.; RAO, R. M. Surface properties of granular activated carbons from agricultural by-products and their effects on raw sugar decolorization, *Bioresource Technology*, **71: 103, 2000.**

AHMEDNA, M.; MARCHALL, W. E.; HUSSEINY, A. A.; RAO, R. M.; GOKTEPE, I. The use of nutshell carbons in drinking water filters for removal of trace metals, *Water Research*, **38: 1062, 2004.**

AKSU, Z. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel(II) ions onto *Chlorella vulgaris*, *Process Biochemistry*, **38: 89, 2002.**

AKSU, Z.; THAT, A. I.; TUNÇ, O. A comparative adsorption biosorption study of acid blue 161: Effect of temperature on equilibrium and kinetic parameters, *Chemical Engineering Journal*, **142: 23, 2008.**

ALLEN, S. J.; MCKAY, G.; KHADER, K. Y. H. Intraparticle diffusion of a basic dye during adsorption onto sphagnum peat. *Environment Pollut*, **56: 39, 1989.**

ALMEIDA, L. M. A., RIGOLIN, T. B. *Geografia, série novo ensino médio*. São Paulo: Ática, 2003.

ALVES, A. C. M. Avaliação do tratamento de efluentes líquidos contendo cobre e chumbo por adsorção em carvão ativado. Alagoas, Programa de pós-graduação em recursos hídricos e saneamento, UFAL, 2007. Dissertação de mestrado, 95p.

ANNUNCIADO, T. R. *Estudo da chorisia speciosa e outras fibras vegetais como adsorventes para o setor de petróleo*. Curitiba, Programa de Pós-Graduação em Engenharia, UFPR, 2005. Dissertação de mestrado, 91p.

ARAVINDHAN, R.; RAGHAVA, J. R.; NAIR, B. U. Preparation and characterization of activated carbon from marine macro-algal biomass, *Journal of Hazardous Materials*, **162: 688, 2009.**

AYGÜN, A.; YENISOY-KARAKAŞ, S.; DUMAN, I. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties, *Microporous and Mesoporous Materials*, **66: 189, 2003.**

AYRANCI, E.; HODA, N. Adsorption of bentazon and propanil from aqueous solution at the high area activated carbon-cloth. *Chemosphere*, **57: 755, 2004.**

AZZIAN, S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, **276: 47, 2004.**

BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials*, **97: 219, 2003.**

BABBITT, H. E.; DOLAND, J. J.; CLESTY, J. L. *Abastecimento de água*. São Paulo: Edgard Blucher, 1973.

BACCAR, R.; BOUZID, J.; FEKI, M.; MONTIEL, A. Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions, *Journal of Hazardous Materials*, **162: 1522, 2009.**

BARROS, A. J. M.; PRASAD, S.; LEITE, V. D.; SOUZA, A. G. Biosorption of heavy metals in up flow sludge columns. *Bioresource Technology*, **98: 1418, 2007.**

BARROS. A. R. B. *Remoção de metais em água utilizando diversos adsorventes*. Florianópolis, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, 2001. Dissertação de Mestrado, 89p

BARTON. S. S; EVANS. B. J. M; HALLIOP, E; MACDONALD. F. A. J, Acidic and basic sites on the surface of porous carbon, *Carbon*, **35: 1361, 1997.**

BERNARDO, E. C.; EGASHIRA, R.; KAWASAKI, J. Decolorization of molasses wastewater using activated carbon prepared from cane bagasse, *Carbon*, **32: 1217, 1997.**

BILGIC, C. "Investigation of the factors affecting organic cation adsorption on some silicate minerals", *Journal of Colloid and Interface Science*, **281: 33, 2005.**

BLANCO. M. M. F. S. *Remoção de Fenol em Solução Aquosa com Carvão Mineral*. Florianópolis, UFSC, 2001. Dissertação de Mestrado, 80p.

BLÁZQUEZ, G.; HERNÁINZ, F.; CALERO, M. and RUIZ-NÚÑEZ, L. F. Removal of cadmium ions with olive stones: the effect of some parameters. *Process Biochemistry*, **40**: 779, 2005.

BÓDALO, A.; GÓMEZ, J. L.; GÓMEZ, E.; HIDALGO, A. M.; ALEMÁN, A. Viability study of different reverse osmosis membranes for application in the tertiary treatment of wastes from the tanning industry. *Desalination*, **180**: 277, 2005.

BOEHM, P. H. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks on other carbons, *Carbon*, **32**: 759, 1994.

BOEHM, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment, *Carbon*, **40**: 145, 2002.

BOULDING, J. R. *EPA – Environmental Engineering Sourcebook*. USA: Edited by Boulding J. R., 2004. p. 404.

BO ZHU; TONGXIANG FAN; DI ZHANG; Adsorption of copper ions from aqueous solution by citric acid modified soybean straw, *Journal of Hazardous Materials*, **153**: 300, 2008.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.; TELLER, J. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**: 309, 1938.

BUDINOVA, T. et al. Biomass waste-derived activated carbon for the removal of arsenic and manganese ions from aqueous solutions, *Applied Surface Science*, **255**: 4650, 2009.

CARRIJO, O. A; LIZ, R. S.; MAKISHIMA, N. Fibra da casca do coco verde como substrato agrícola, *Horticultura Brasileira*, **20**: 533, 2002.

CARVALHO, G. B. M.; GINORIS, Y. P.; CANDIDO, E. de J.; CANILHA, L.; CARVALHO, W.; ALMEIDA E SILVA, J. B. A. Estudo de hidrolisado de eucalipto em diferentes concentrações utilizando evaporação a vácuo para fins fermentativos, *Revista analytica*, **14**: 54, 2005.

CARVALHO, W. A.; JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M. D. J. Remoção de chumbo(II) em sistemas descontínuos por carvões ativados com ácido fosfórico e com vapor, *Química Nova*, **30: 1911, 2007**.

CASTILLA, M. C. Eliminación de Contaminantes Orgánicos de las aguas mediante adsorción en materiales de carbón, Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, España, 2004.

CHAKRAVARTY, S.; PIMPLES, S.; CHATURVEDI, H. T.; SINGH, S.; GUPTA, K. K. Renoval de copper from aqueous solution using newspaper pulp as an adsorbent, *Journal of Hazardous Materials*, **159: 396, 2008**.

CHANDRA, K.; KAMALA, C. T.; CHARY, N. S.; ANJANEYULU, Y. Removal of heavy metals using a plant biomass with reference to enviromental control, *International journal of mineral processing*, **68: 37, 2003**.

CHEN, C. e WANG, J. Influence of metal ionic characteristics on their biosorption capacity by *Saccharomyces cerevisiae*, *Applied Microbiology and Biotechnology*, **74: 911, 2007**.

CHEGROUCHE, S.; MELLAH, A.; BARKAT, M. Removal of strontium from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon: kinetic and thermodynamic studies, *Desalination*, **235: 306,2009**.

CLAUDINO, A.; MINOZZO, A. P. Projeto de uma indústria de carvão Ativado. Trabalho Referente à Disciplina de Projetos, Toledo, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2000, 6p.

CLAUDINO, A. *Preparação de Carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes*. Florianópolis, programa de Pós-graduação em química, UFSC, 2003. Dissertação de Mestrado, 101p.

CIOLA, R. *Fundamentos da catálise*. São Paulo: Editora Moderna, 1981.

COELHO, M. A. *Geografia Geral e do Brasil*. São Paulo: Ed. Moderna, 2003.

CONAMA, Resolução nº 357, 17 de março 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Disponível em: <http://www.mma.gov.br>. Acessado em: 18 dezembro 2008.

COONEY, D. O. *Adsorption Design for Wastewater Treatment*. Boca Raton, Florida: Editora CRC Press, 1999.

COUTINHO, B. M. F.; GOMES, S. A.; TEIXEIRA, G. V. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas a base de divinilbenzeno, *Química Nova*, **24: 808, 2001**.

CRINI, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment, *Progress in Polymer Science*, **30: 38, 2005**.

DABROWSKI, A. Adsorption from theory to practice, *Advances in Colloid and Interface Science*, **93: 135, 2001**.

Das C.; PATEL, P.; DE S, DASGUPTA, S. Treatment of tanning effluent using nanofiltration followed by reverse osmosis. *Separation and Purification Technology*, **50: 291, 2006**.

DA SILVA, I. *Oxidação de carvões ativados com endocarpo de coco da baía com soluções de HNO₃ e uma investigação sobre o método de Boehm*. João Pessoa, Programa de pós-graduação em Química, UFPB, 2006. Dissertação de mestrado. 81p.

DE SOUSA, K. S. et al. Quimissorção de cátions divalentes em sílica gel modificada com ácido tioglicólico – a influência do pH e da força iônica, *Química Nova*, **30: 528, 2007**.

DIELS, L. et al. Heavy metals removal by sand filters inoculated with metal sorbing and precipitating bacteria. *Biohydrometallurgy: Fundamentals, Technology and Sustainable Development*, **71: 235, 2003**.

DWIVEDI, C. P.; SAHU, J. N.; MOHANTY, C. R.; MOHAN B. R.; MEIKAP, B. C. Column performance of granular activated carbon packed bed for Pb (II) removal, *Journal of Hazardous Materials*, **156: 596, 2008**.

DULIEN, F. A. L. *Porous media: fluid transport and pore structure*. San Diego: Academic Press, 1992.

EL-ASHTOUKHY, E. S. Z.; AMIM, N. K.; ABDELWAHAB, O. Removal of lead (II) and copper (II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent, *Desalination*, **223: 162, 2008**.

ESPOSITO, A.; PAGNANELLI, F.; VEGLIO, F. pH-related equilibrium models for biosorption in single metal systems, *Chemical Engineering Science*, **57**: **307, 2002**.

FAGUNDES et al. Adsorção de Arsênio(v) pela quitosana ferro - III reticulada, *Química Nova*, **31**: **1305, 2008**.

FOUST, A. S.; WENZEL, L.A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDESSEN, L. B. *Principles of unit operations*. 2. ed. New York: J. Wiley, 1980.

FREIRE, S. R.; ZAMORA. P. P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas, *Química Nova*, **23**: **504, 2000**.

GARCIA, M. D.; GARZÓN, F. J. L. On the characterization of chemical surface groups of carbon, *J. Colloid and Interface Science*, **248**: **116, 2002**.

GARG, U. K.; KAUR, M. P.; GARG, V. K.; SUD, D. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass, *Journal of Hazardous Materials*, **140**: **60, 2007**.

GASPAR, A. T. F S. Bioadsorção de cromo em algas marinhas utilizando coluna extratora. Campinas, Programa de engenharia química, Universidade Estadual de Campinas, 2003 Dissertação de Mestrado, p.

GILES, C. H.; SIMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm.I. Theoretical Journal of colloid and interface science, **47**: **755, 1974**.

GREGG, S. J.; SING K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. London: Academic Press, 1982. p. 40 – 48.

GUINET, M.; RIBEIRO, F. R. "Zeólitos: Um nanomundo a serviço da catálise". Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.

GUPTA, V. K.; ALI, I. Removal of lead and chromium from waste water using bagasse fky ash – a sugar industry waste. *Journal of colloid and interface science*, **271**: **321, 2004**.

HAYASHI, A. M. Remoção de cromo hexavalente através de processos de biossorção em algas marinhas. Campinas, UNICAMP, 2001. Tese de Doutorado, p

HAIMOUR, N. M.; EMEISH, S. Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid, *Waste Management*, **26: 651, 2006**.

HO, S. Y.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption process, *Process Biochemistry*, **34: 451, 1999**.

HORSFALL, M. J.; ABIA, A. A.; SPIFF, A. I. *Kinetic studies on the adsorption of Cd⁺², Cu⁺² and Zn⁺² ions from aqueous solutions by cassava (Manihot sculenta cranz) tuber bark waste*. *Bioresource technology*, **97: 283, 2006**.

IMAMOGLU, M.; TEKIR, O. Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks, *Desalination*, **228: 108, 2008**.

JANKOWSKA, H.; ŚWIATKOWSKI, A.; CHOMA, J. *Active Carbon*. Chichester: Ellis Horwood, 1991.

JIS - JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD K 1474 - Test methods for activated carbon . Japanese Standards Association, Tokyo, 1992.

JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M. D.; CARVALHO, W. A.; Remoção de Metais Pesados de Efluentes Aquosos pela Zeólita Natural Escolécita - Influência da Temperatura e do pH na Adsorção em Sistemas Monoelementares. *Química Nova*, **27: 734, 2004**.

JOHNSON, P. D.; WATSON, M. A.; BROWN, J.; JEFcoat, I. A. Peanut hull pellets as a single use sorbent for the capture of Cu(II) from wastewater, *Waste management*, **22: 471, 2002**.

Jr. CAVALCANTE, C. L. Separação de misturas por adsorção: os fundamentos ao processamento em escala comercial. Fortaleza, UFCE, Departamento de Engenharia Química, 1998, Tese submetida a concurso público para professor titular.

Jr. KARNITZ, O. Modificação química do bagaço de cana e celulose usando anidrido do EDTA. Uso destes materiais na adsorção de metais pesados em solução aquosa. Minas Gerais, Programa de pós-graduação em recursos hídricos. Universidade Federal de Ouro Preto, 2007, Dissertação de mestrado 128p

JULIEN, F.; BAUDU, M.; MAZET, M. Relation ship between chemical and physical surface properties of activated carbon, *Water Research*, **32: 3414, 1998.**

JUNG, W. M.; AHN, H. K.; LEE, Y.; KIM, P. K.; RHEE, S. J.; PARK, T. J.; PAENG, J. K. Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbons (GAC), *Microchemical Journal*, **70: 123, 2001.**

JUNIOR, O. K.; GURGEL, A. L. V.; MELO, J. C. P.; BOTARO, V. R.; SACRAMENTO, T. M. M.; GIL, R. P. F.; FREDERIC GIL, L. *Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse.* *Bioresource Technology*, **98: 1291, 2007.**

KADIRVELU, K.; THAMARAISELVI, K.; NAMASIVAYAM, C. Removal of metals from industrial wastewaters by adsorption onto activates carbon prepared from an agricultural solid waste, *Bioresource Tecnology*, **76: 63, 2001.**

KAVITHA, D.; NAMASIVAYAM, C. "Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by corri pith carbon", *Bioresource Technology*, **98: 14, 2006.**

KAZEMIPOUR, M.; ANSARI, M.; TAJROBEHKAR, M.; KERMANI, H. R. Removal of lead, cadmium, zinc and copper from industrial wastewater by carbon developed from walnut, hazelnut, almond, pistachio shell and apricot stone, *Journal of Hazardous Materials*, **150: 322, 2008.**

KEFALA, M. I.; ZOUBOULIS, A. I.; MATIS, K. A. Biosorption of cadmium ions by *Actinomyces* and separation by flotation, *Environmental Pollution*, **104: 283, 1999.**

KHEZAMI, L.; CHETOUANI, A.; TAOUK, B.; CAPART, R. Preparation and characterization of activated carbon from Wood components in powder: cellulose, lignin, xylan, *Powder Technology*, **157: 48, 2005.**

KIKUCHI, Y.; QIAN, Q.; MACHIDA, M.; TATSUMOTO, H. Efect of ZnO loading to activated carbon on Pb (II) adsorption from aqueous solution, *Carbon*, **44: 195, 2006.**

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H.; BOHN, A. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material, *Angewandte Chemie International Edition*, **44: 3358, 2005.**

KOBYA, M.; DEMIRBAS, E.; SENTURK, E.; INCE, M. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone, *Bioresource Technology*, **96: 1518, 2005**.

KUMAR, U.; BANDYOPADHYAY, M. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. *Bioresource technology*, **97: 104, 2006**.

KUMMERER, K. *Pharmaceuticals in the Environment: Sources, fate, effects and risks*. 3th, Springer, 2008.

LACERDA, M. R. B.; PASSOS, M. A. A.; RODRIGUES, J. J. V.; BARRETO, L. P. Característica físicas e químicas de substratos à base de pó de coco e resíduo de sisal para produção de mudas de sabiá (*Mimosa caesalpiniaefolia* benth), *Revista árvore*, **30: 163, 2006**.

LASTOSKIE, C.; GUBBINS, K. E.; QUIRKE, N. Pore size distribution analysis of microporous carbons: a density functional theory approach. *J. Physical Chemistry*, **97: 4786, 1993**.

MACHADO, G. de O. Preparação e caracterização de CMC e CMC grafitizada. São Carlos, IQSC / USP, 2000, Dissertação de mestrado.

MACK, C.; WILHELMI, B.; DUNCAN, J. R.; BURGESS, J. E. Biosorption of precious metals, *Biotechnology Advances*, **25: 264, 2007**.

MCKAY, G. *Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters*. Boca Raton, Florida: Editora CRC Press, 1996.

MANAHAN, S. E. *Environmental chemistry*, 7th ed., Boca Raton: Lewis Publishers, 2000.

MASTERTON, W. L.; SLOWINSKI, E. J.; STANITSKI, C. L. *Princípios de química*, 6. ed. Rio de Janeiro: editora Guanabara dois S.A., 1985.

MEDEIROS, L. L. Remoção de cobre (II) de soluções aquosas por carvões ativados de bagaço de cana-de-açúcar e endocarpo de coco da baía isentos de tratamentos químicos superficiais. João Pessoa, programa de pós graduação em química, UFPB, 2008, 99 p.

MEENA, A. K.; MISHRA, G. K.; RAÍ, P. K.; RAJAGOPAL, C.; NAGAR, P. N. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent, *Journal of Hazardous Materials*, **122: 161, 2005**.

MÉNDEZ, M. O. A. "Reciclagem de efluente líquido de tinturaria", SP Faculdade de Engenharia e Ciências Químicas, UNIMEP, 2002, Monografia, p65.

MENEDEZ, J. A. et al. On the difference between the isoelectric point and the point of zero charge of carbons, *Carbon*, **33: 1655, 1995**.

MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. J. K. *VOGEL - Análise Química Quantitativa*, 6ª ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2002.

MOHAN, D.; SINGH, K. P.; SINGH, V. K. Trivalente chromium removal from wastewater using low cost activated carbon derived from agricultural waste material activated carbon fabric cloth, *Journal of hazardous materials*, **135: 280, 2006**.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on Kraft lignin – a biosorbent, *Journal of Colloid and Interface Science*, **297: 489, 2006a**.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, *Carbon*, **42: 83, 2004**.

MOREIRA, C. S. Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos. Piracicaba, Universidade de São Paulo, 2004. Dissertação de mestrado, 120p.

NAMASIVAYAM, C.; KAVITHA, D. Adsorption removal of 2-chlorophenol by low-cost coir pith carbon, *Journal of hazardous materials*, **98: 257, 2003**.

NASERNEJAD, B.; ZADEH, T. E.; POUR, B. B.; BYGI, M. E.; ZAMANI, A. *Comparison for biosorption modeling of heavy metals (Cr (III), Cu (II), Zn (II)) adsorption from wastewater by carrot residues*. *Process Biochemistry*, **40: 1319, 2005**.

NEVSKAIA D. M.; SANTIANES, A.; MUNÓZ, V.; RUIZ, A. G. Interaction of aqueous solutions of phenol with commercial activated carbons: an adsorption and kinetic study, *Carbon*, **37: 1065, 1999**.

OFOMAJA, A. E.; Ho, Y. S. Effect of pH on cadmium biosorption by coconut copra meal. *J. Hazard Mater.* **2006**.

OLIVEIRA, R. Apontamentos teóricos da disciplina de Processos de Separação em Biotecnologia. Departamento de Engenharia Biológica, 1993. Universidade do Minho.

ORTIZ, N. Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais Cu^{+2} , Pb^{+2} , Ni^{+2} e Cd^{+2} em solução. Dissertação de Mestrado. Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, Brasil, 2000.

OZER, A.; OZER, D.; EKIZ, H. I. The equilibrium and kinetic modelling of the biosorption of copper (II) ions on *Cladophora crispata*, *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society*, **10: 317, 2004**.

PEREIRA, E. S. Emprego da fluorescência de raios X por dispersão de energia na determinação de cromo (III) e cromo (IV) em águas naturais e residuárias. Campinas, Unicamp, 1998. Dissertação de mestrado, 89 p.

PEREIRA, F. V. Remoção de íons zinco (II) de efluentes derivados de processos de galvanoplastia utilizando rejeitos de fibras vegetais modificadas quimicamente. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Ouro Preto, Minas Gerais, 2008.

PERGHER, S. B. C.; DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; CAOVIOLA, M. "Estudo da remoção de corantes de soluções aquosas empregando argila montmorillonita", *Revista Perspectiva*, **28: 103, 2004**.

PERRY, R. H.; CHILTON, C. H. *Manual da engenharia química*. Traduzido por MACEDO, H e outros. 5ª ed. Rio de Janeiro: Guanabara dois, 1980.

PERUCH, B. M. G. Adsorção de corantes Têxteis em solução aquosa sobre carvão ativado e alumina ativada, Florianópolis, UFSC, 1997. Dissertação de Mestrado.

PINO, G. A. H. Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (*Cocos nucifera*). Rio de Janeiro, PUC-RIO, 2005. Dissertação de Mestrado.

PINO, G. H.; MESQUITA, L. M. S.; TOREM, M. L.; PINTO, G. A. S. Biosorption of cadmium by green coconut shell powder, *Minerals engineering*, **19: 380, 2006**.

POPURI, S. R.; VIJAYA, Y.; BODDU, V. M.; ABBURI, K. Adsorptive removal of copper and nickel ions from water using chitosan coated PVC beads, *Bioresource Technology*, **100: 194, 2009**.

QUINTELAS, C. Recuperação e reutilização de metais pesados. Departamento de Engenharia Biológica, Universidade do Ninho, 2001. Dissertação de Mestrado.

RAMALHO, R. S. *Faculty of Science Introduction to wastewater treatment process and Engineering*, Laval University, Quebec Canada: Academic Press, 1983.

RAO, M. M. et al. Removal of mercury from aqueous solutions using activated carbon prepared from agricultural by-product/waste, *J Environ Manage*, **90: 634, 2009**.

REINOSO, F. R.; MOLINA, M. S. Textural and chemical characterization of carbons microporous, *Advances in colloid and interface Science*, **76: 271, 1998**.

REINOSO, F. R.; MOLINA, M. S. El carbón activado como adsorbente en descontaminación ambiental, Laboratorio de Materiales Avanzados, Departamento de Química Inorgánica, Universidade de Alicante, España, 2004.

ROCHA, W. D. Carvão ativado a partir de resíduo agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos. Ouro preto, pós -graduação em engenharia de mineral, UFOP, 2006. Dissertação de mestrado, 126p.

RODELLA, C. B. Preparação e Caracterização de Catalisadores de V₂O₅ suportados por TiO₂-São Carlos, 2001, 134 p.

ROOSTAEI, N.; TEZE, F. H. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption, *Journal of Environmental Management*, **70: 157, 2004**.

ROUQUEROL, F. et al. *Adsorption by ponders and porous and solids-principles, methodology and applications*. London, Boston: Academic Press, 1999.

RUTHVEN, M. D. *Principles of adsorption and adsorption processes*. New York: Jonh Wiley & Sons, 1997.

SAEED, A.; AKHTER, M. W.; IQBAL, M. *Removal and recovery of heavy metal from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent. Separation and purification technology*, **45: 25, 2005.**

SANTOS FILHO, D. F. *Tecnologia de tratamento de água para indústria*. Rio de Janeiro: Almeida Neves editores, 1976.

SCHNEIDER, I. A. H.; RUBIO, J.; SMITH, R. W. Biosorption of metals onto plant biomass: exchange adsorption or surface precipitation?, *International Journal of Mineral Processing*, **62: 111, 2001.**

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. *Journal of colloid and interface science*, **279: 307, 2004.**

SENGIL, I. A.; OZACAR, M. A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust, *Process Biochemistry*, **40: 565, 2005.**

SENHORAS, E. M. Estratégias de uma agenda para a cadeia agroindustrial do coco: transformando a ameaça dos resíduos em oportunidades ecoeficientes. Campinas, UNICAMP, 2003. Monografia.

SHEN, W.; ZHENG, J.; QIN, Z.; WANG, J. Preparation of mesoporous carbon from commercial activated carbon with steam activation in the presence of cerium oxide, *J. Colloid and Interface Sci.*, **264: 467, 2003.**

SHETINO, M. A. Jr.; FREITAS, K. J. C. C.; CUNHA, A. G.; EMMERICH, F. G. Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz, *Química Nova*, **30: 1663, 2007.**

SHIM, J. W.; PARK, S.J.; RYU, S. K. Effect of modification with HNO₃ and NaOH on metal adsorption by pitch-based activated carbon fibers. *Carbon*, **39: 1635, 2001.**

SHUKLA, S. S.; YU, L. J.; DORRIS, K. L.; SHUKLA, A. Removal of nickeç from aqueous solutions by sawdust. *Journal os hazardous materials*, **121: 243, 2005.**

SILVA, G. L. Redução de corante em efluente de processo de tingimento de lavanderias industriais por adsorção em argila. Campinas, UNICAMP, 2005. Tese de doutorado, 99p.

SINGH, K. K.; HASAN, S. H.; RASTOGI, R. J. HAZARD. Removal of cadmium from wastewater using agricultural waste rice polish. *Journal of hazardous materials*, **121: 51, 2005.**

SOARES, A. G. Adsorção de Gases em Carvão Ativado de Celulignina. Campinas, UNICAMP, 2001. Tese de Doutorado, 126p.

SOTELO, J. L. et al. Adsorption of lindane from water onto GAC: effect of carbon loading on kinetic behavior, *Chemical Engineering Journal*, **87: 11, 2002.**

SOUSA, F. W. Adsorção de metais tóxicos em efluentes aquosos usando pó da casca de coco verde tratado. Fortaleza, UFCE, Pós Graduação em Engenharia Civil, 2007. Dissertação de mestrado, 125p

SOUSA, F. W.; OLIVEIRA, I. R. N.; OLIVEIRA A. G.; CAVALCANTE, R. M.; NASCIMENTO, R. F. *Remoção de metais pesados de efluentes aquoso de processo galvanoplástico usando adsorventes naturais*. Resumos do VII curso-Taller Iberoamericano sobre adsorventes para proteção ambiental, Fortaleza, Brasil, **2005.**

SOUSA, J. C. L. Remoção de efluente de máquina de papel por precipitação/coprecipitação. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, pós-graduação em Agroquímica, 2007. Dissertação de mestrado, 67p

SPINELLI, V. A.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T.; KIMURA, I. Y. Cinética e equilíbrio de adsorção dos oxianions Cr (VI), Mo(VI), e Se (VI) pelo sal de amônio quaternário de quitosana. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **15: 218, 2005.**

SRIVASTASA, G.; BOUSTEAD, P.; CHICHARO, J. Connected fixed node degree based topologies in ad hoc networks. *Computer Communications*, **29: 1330, 2006.**

STRELKO, V.; MALIK, D. J. Characterization and metal sorptive properties of oxidized active carbon, *J. Colloid Interface Sci.*, **250: 213, 2002.**

SUN, X. F.; SUN, R. C.; TOMKINSON, J.; BAIRD, M. S. Preparation of sugarcane bagasse hemicellulosic succnates using NBS as a catalyst, *Carbohydrate Polymers*, **53: 483, 2003.**

TOLES, A. C.; MARSHALL, E. W.; JOHNS, M. M. Surface functional groups on acid-activated nutshell carbons, *Carbon*, **37**: **1207, 1999**.

TSHANG, D. C. W.; HU, J.; LIU, M. Y.; ZHANG, W.; LAI, K. C. K.; LO, I. M. C. Activated carbon produced from waste wood pallets: adsorption of three classes of dyes, *Water Air Soil Pollut*, **184**: **141, 2007**.

TUROV, V. V.; GUN'KO, V. M.; LEBODA, R.; BANDOS, T. J.; SKUBISZEWSK-ZIEBA, J.; PALIJCZUK, D.; THOMASZEWSKI, W.; ZIETEK, S. Influence of organics on the structure of water adsorbed on activated carbons, *J. Colloid and Interface Sci.*, **253**: **23, 2002**.

VALENCIA, C. A. V. Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola. Rio de Janeiro, PUC-Rio, 2007. Dissertação de mestrado.

VOLESKY, B. Sorption and biosorption, BV-Sorbex, Inc., St. Lambert, Quebec, 326 p, 2004.

VOLESKY, B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century, *Hydrometallurgy*, **59**: **203, 2001**.

WANG, J. e CHEN, C. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review, *Biotechnology Advances*, **24**: **427, 2006**.

WARHURST, A. M.; McCONNACHIE, G. L.; POLLARD, S. J. T. Characterization and applications of activated carbon produced from *Moringa Oleifera* seed husks by single-step steam pyrolysis, *Water Research*, **31**: **759, 1997**.

WEBB, P. A.; ORR, C. Analytical methods in fine particle technology. Norcross: Micromeritics Instrument Corp., **1997**.

WEBWE, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption carbon from solutions, *J. Sanit. Eng. Div. AM. Soc. Civ. Eng.*, **89**: **31, 1963**.

WHO. Guidelines for Drinking-water Quality, Volume 1, 3ª edição, WHO library, Genova, 2004.

XU, Y.; NAKAJIMA, T.; OHKI, A. Adsorption and removal of arsenic (V) from drinking water by aluminum-loaded shirasu-zeolite, *Journal of Hazardous Materials*, **92**: **275, 2002**.

ZHONGHUA, HU; SRINIVASAN, M. P.; YAMING NI. "Novel activation process for preparing highly microporous and mesoporous activated carbons", *Carbon*, **39: 877, 2001**.

ZOUBOULIS, A. I.; LOUKIDOU, M. X.; MATIS, K. A. Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils, *Process Biochemistry*, **39: 909, 2004**.