



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MARCOS VINÍCIOS DE SOUZA PINTO

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DE CAROÇO DE
BURITI (*Mauritia flexuosa* L. f.) PARA AVALIAR O PROCESSO DE ADSORÇÃO DE
UMA SOLUÇÃO DE Cu (II)**

BELÉM

2011

MARCOS VINICIOS DE SOUZA PINTO

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DE CAROÇO DE
BURITI (*Mauritia flexuosa* L. f.) PARA AVALIAR O PROCESSO DE ADSORÇÃO DE
UMA SOLUÇÃO DE Cu (II)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção de grau Mestre em Engenharia Química.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Processos Inorgânicos

ORIENTADOR: Prof. Dr. Denilson Luz da Silva

BELÉM

2011

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Pinto, Marcos Vinícios de Souza

Obtenção e caracterização de carvão ativado de caroço de buriti (Mauritia flexuosa L.) para avaliar o processo de adsorção de uma solução de Cu (II) / Marcos Vinícios de Souza Pinto; orientador, Denilson Luz da Silva. _ Belém - 2011

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará. Instituto de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2011

1. Adosrção 2 . Carbono ativado 3. Cobre 4. Buriti I. Título

CDD 22.ed. 660.284235

MARCOS VINICIOS DE SOUZA PINTO

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DE CAROÇO DE BURITI (*Mauritia flexuosa* L. f.) PARA AVALIAR O PROCESSO DE ADSORÇÃO DE UMA SOLUÇÃO DE Cu (II)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção de grau Mestre em Engenharia Química.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Processos Inorgânicos

DATA DA AVALIAÇÃO: 30/09/2011

CONCEITO: APROVADO

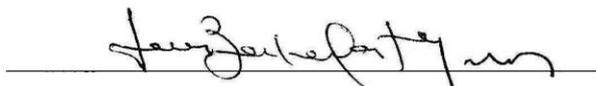
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Denilson Luz da Silva
(FEQ/ITEC/UFPA – Orientador)



Prof. Dr. Roberto de Freitas Neves
(FEQ/ITEC/UFPA – Membro)



Profª. Dra. Lúcia Beckmann de Castro Menezes
(Faculdades Integradas Ipiranga – Membro)

Dedico esta Dissertação de Mestrado a minha querida mãezinha que sempre esteve ao meu lado, apoiando-me em todas as fases de minha existência terrena.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sempre estar ao meu lado em todas as fases de minha vida terrena.

A todos os membros de minha família, por estarem presentes nos momentos difíceis.

Ao meu orientador Prof. Dr. Denilson Luz da Silva, pela confiança e por sempre estar ao meu lado, não somente como colega de trabalho, mas também como um verdadeiro amigo.

Ao Diretor da Faculdade de Engenharia Química Prof. Dr. Lênio José Guerreiro de Faria, por ter-me concedido esta grande oportunidade.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, por ter-me depositado confiança.

Ao Prof. Dr. Roberto Neves, pelo auxílio e direcionamento em alguns procedimentos.

À Prof. Dra. Samira Maria Leão de Carvalho, por ter-me estruturado no Laboratório de Processos Ambientais.

À química da ELETRONORTE Darilena Porfírio, pelas análises em Absorção Atômica.

Aos Funcionários Mateus Furtado, Mário Carneiro e Lianne Dias, por terem cedido alguns reagentes, vidrarias e aparatos que serviram para a execução dos experimentos deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Cláudio Nery Lamarão do Instituto de Geociência (IG), pelas análises em Microscopia Eletrônica de Varredura.

À Prof. Dra. Cristiane Costa, pelos contatos na UNICAMP para a execução de análises de picnometria a gás.

À funcionária da biblioteca setorial do LEQ Maria Ivone Costa, pelas inúmeras ajudas dispensadas à organização deste trabalho.

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

RESUMO

Produziu-se carvão de caroço de buriti (CCB) a partir do rejeito da produção artesanal do fruto, destinado à extração de óleo, à temperatura de 400°C. O CCB então foi ativado a temperaturas de 800°C e 900°C. Ensaios de adsorção foram executados para se avaliar o desempenho dessas temperaturas de ativação na adsorção de uma solução de cobre (II) de concentração inicial conhecida de 50 mg/L. Após a análise dos resultados, decidiu-se pela ativação do carvão a 900°C. Caracterizou-se o carvão ativado do caroço de buriti (CACB) a 900°C de acordo com as propriedades comerciais, tais como: área específica, porosimetria, densidades aparente e real, porosidade de um leito fixo, microscopia eletrônica de varredura, conteúdo de cinzas, pH, umidade, carbono fixo e grupos funcionais de superfície ácida presentes no CACB. Realizaram-se ensaios de equilíbrio de adsorção para se determinar a influência do diâmetro das partículas de CACB ($D < 0,595$ mm; $0,595 < D < 1,19$ mm e $D > 1,19$ mm); a influência do tempo de contato adsorvente/adsorvato (15, 30, 60, 120, 180, 240 e 300 minutos); a influência do pH (3,00; 4,01; 5,18 e 6,00) e a influência da concentração inicial da solução de cobre (II) (5, 10, 30, 50, 80, 100 e 200 mg/L) para se avaliar a eficiência de remoção. Os resultados mostraram uma maior eficiência de remoção de cobre (II) para o diâmetro $D < 0,595$ mm; para o tempo de contato de 300 minutos; para o pH de 4,01 e para as concentrações iniciais de cobre (II) de 50 e 80 mg/L. Os modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich foram aplicados para os dados de equilíbrio de adsorção. O modelo matemático de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados de equilíbrio. De acordo com os dados da cinética de equilíbrio, observa-se que a partir do tempo de contato de 15 minutos todas as concentrações de equilíbrio ficaram abaixo do máximo permitido de 1,0 mg/L previsto pela legislação CONAMA nº 357/2005 para lançamento de efluentes em corpos receptores. Os resultados experimentais encontrados são indicativos de que é possível a remoção de cobre (II) de efluentes industriais utilizando CACB ativado fisicamente a 900°C por um período de 60 minutos.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção, Cobre (II), Carvão Ativado, Buriti.

ABSTRACT

Buriti core carbon (CCB) was produced from the reject of artisanal production of its fruit for the extraction of oil, heated to 400°C. Then, the CCB was activated at temperatures of 800°C and 900°C. Adsorption tests were performed to evaluate the discharge of these activation temperatures in the adsorption of a solution of copper (II) to a known initial concentration of 50 mg/L. After having examined the results, it was decided by the activation of coal to 900°C. The activated carbon of the buriti core (CACB) to 900°C was characterized according to commercial properties such as specific area, porosimetry, apparent and real densities, porosity of a bed fix, scanning electron microscopy, ash content, pH, moisture, fixed carbon and acid surface functional groups present in the CACB. The results showed a higher removal efficiency of copper (II) to the diameter $D < 0.595$ mm, for the contact time of 300 minutes, for the pH of 4.01 and the initial concentrations of copper (II) 50 and 80 mg/L. Mathematical models of Langmuir and Freundlich were applied to the data of adsorption equilibrium. The mathematical model of Langmuir was the best fit to the data of balance. The Langmuir's mathematical model was the best fit to the data of balance. According to data from the kinetic equilibrium, it was observed that from the contact time of 15 minutes all the equilibrium concentrations were below the allowed maximum of 1,0 mg/L under the law CONAMA n° 357/2005 for release effluent into aqueous environments. The experimental results obtained are indicative that it is possible to remove copper (II) from industrial effluent using CACB activated physically at 900°C for a period of 60 minutes.

KEY WODS: Adsorption, Copper (II), Activated Carbon, Buriti.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Foto 1	Buritizeiro.....	18
Foto 2	Cacho de buriti.....	19
Foto 3	Caroço de buriti.....	19
Quadro 1	Elementos químicos metálicos e seus efeitos na saúde e no meio ambiente.	20
Quadro 2	Atividades das indústrias que emitem metais.....	21
Estrutura 1	Rede cristalina do cobre metálico.....	22
Estrutura 2	(a) Fisiossorção (b) Quimiossorção.....	26
Quadro 3	Diferenças entre quimiossorção e fisiossorção.....	26
Figura 1	Isotermas de adsorção mais comuns em materiais carbonosos.....	28
Esquema 1	Os quatro passos da adsorção.....	31
Esquema 2	Carbono grafitizável e não grafitizável.....	33
Quadro 4	Reações endotérmicas na ativação física.....	35
Foto 4	Carvão ativo pré-moldado (A), em pó (B) e granulado (C).....	36
Esquema 3	Estrutura de carvões ativados.....	37
Esquema 4	Principais grupos químicos na superfície do carvão ativado.....	38
Esquema 5	Tipos de poros em um sólido quanto à forma.....	41
Quadro 5	Classificação do tamanho do poro.....	41
Foto 5	Cadinho.....	46
Foto 6	Tampa cerâmica.....	46
Foto 7	MEV da amostra do CACB a 900°C.....	59
Gráfico 1	Eficiência de remoção para a variação do diâmetro das partículas de CACB (%)......	63
Gráfico 2	Eficiência de remoção para a variação do tempo de contato (%)......	64
Gráfico 3	Eficiência de remoção para a variação do pH (%)......	66
Gráfico 4	Eficiência de remoção para a variação de C_0 (%)......	67
Gráfico 5	Isoterma de Langmuir.....	68
Gráfico 6	Isoterma de Freundlich.....	68
Gráfico 7	Concentração (C_e) X tempo.....	69
Gráfico 8	Concentração (q_e) X tempo.....	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	RC e MVC para o CCB.....	54
Tabela 2	Média da concentração final e percentagem de redução para o íon cobre (II).	55
Tabela 3	RMCA e MVCA do CACB a 900°C.....	55
Tabela 4	AE do CACB a 900°C.....	56
Tabela 5	Porosimetria do CACB a 900°C.....	57
Tabela 6	DA do CACB a 900°C.....	57
Tabela 7	DR do CACB a 900°C.....	58
Tabela 8	Porosidade do CACB a 900°C.....	59
Tabela 9	CCT do CACB a 900°C.....	60
Tabela 10	pH do CACB a 900°C.....	60
Tabela 11	Umidade do CACB a 900°C.....	61
Tabela 12	CF do CACB a 900°C.....	61
Tabela 13	Resultados da titulação de Boehm.....	62
Tabela 14	Influência do diâmetro das partículas de CACB na adsorção de cobre (II).....	63
Tabela 15	Influência do tempo de contato adsorvente/adsorvato na adsorção de cobre (II).....	64
Tabela 16	Influência do pH na adsorção de cobre (II).....	65
Tabela 17	Influência de C_0 na adsorção de cobre (II).....	67
Tabela 18	Constantes dos modelos de Langmuir e Freundlich.....	68

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AE	Área Específica
ASTM	American Society for Testing and Materials
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CA	Carvão Ativado
CACB	Carvão Ativado de Carvão de Buriti
CB	Carvão de Buriti
CCB	Carvão de Carvão de Buriti
CCT	Conteúdo de Cinza Total
CF	Carbono Fixo
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
Cu	Cobre
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Sulfato de cobre penta hidratado
DA	Densidade Aparente
DR	Densidade Real
HCl	Ácido Clorídrico
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
KHCO_3	Hidrogeno Carbonato de Potássio
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MGFSA	Massa dos Grupos Funcionais de Superfície Ácida
MVC	Material Volátil do Carvão
MVCA	Material volátil do Carvão Ativado
Na_2CO_3	Carbonato de Sódio
NaOH	Hidróxido de Sódio
NBR	Norma Brasileira
P	Porosidade
RC	Rendimento em Carvão
RMCA	Rendimento Médio em Carvão Ativado

LISTA DE SÍMBOLOS

(μm)	Medida de comprimento micrón
1/n	Coefficiente da equação de Freundlich determinado empiricamente
b	Constante relacionada à energia livre de adsorção (L/mg)
C_0	Concentração inicial do adsorvato (mg/L)
C_e	Concentração final ou de equilíbrio do adsorvato (mg/L)
C_i	Concentração do metal em solução (mg/L)
cm	Medida de comprimento centímetros
f	Fatoração do HCl 0,1M
h	Medida de tempo hora
K_{ad}	Coefficiente da equação de Freundlich determinado empiricamente
kV	Medida de diferença de potencial
m	Massa do material adsorvente (g)
M	Concentração molar
mesh	Abertura de peneira da série Tyler
min.	Medida de tempo em minuto
mm	Medida de comprimento milímetro
nm	Medida de comprimento nanômetro
$^{\circ}\text{C}$	Medida de temperatura Celsius
pH	Potencial hidrogeniônico
psi	Medida de pressão
q_e	Massa do adsorvato adsorvida por unidade de massa do adsorvente (mg/g)
$q_{m\acute{a}x}$	Capacidade de adsorção na monocamada (mg/g)
R^2	Coefficiente de determinação
R_L	Fator de separação (adimensional)
rpm	Medida de frequência rotações por minuto
T	Volume de HCL 0,1 M consumido nas diferentes soluções filtradas no método de Boehm
T_b	Volume de HCl 0,1M (mL) para o experimento branco no método de Boehm
V	Medida de capacidade Volume (L)
W	Massa de CACB utilizada (g)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	17
2.1	OBJETIVO PRINCIPAL.....	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
3	REVISÃO DE LITERATURA	18
3.1	BURITI.....	18
3.1.1	Características gerais	18
3.1.2	Regiões de ocorrência	18
3.1.3	Frutificação	19
3.2	METAIS PESADOS.....	19
3.2.1	Metais pesados nas indústrias	21
3.3	COBRE (Cu).....	22
3.3.1	Reservas minerais	22
3.3.2	Comportamento e contaminação ambiental	23
3.3.3	Essencialidade e toxicidade	23
3.3.4	Processos utilizados na remoção de metais pesados	24
3.4	ADSORÇÃO.....	24
3.4.1	Aspectos gerais do fenômeno de adsorção	24
3.4.2	Forças químicas atuantes no fenômeno de adsorção	25
3.4.3	Tipos de Adsorção	25
3.4.3.1	Adsorção física ou fisiossorção.....	25
3.4.3.2	Adsorção química ou quimiossorção.....	26
3.4.4	Equilíbrio de adsorção e isothermas de adsorção	26
3.4.4.1	Isoterma de Langmuir.....	28
3.4.4.2	Isoterma de Freundlich.....	29
3.4.4.3	Isoterma de Brunauer-Emmett-Teller (BET).....	30
3.4.5	Cinética de adsorção	30
3.5	ADSORVENTES.....	31
3.6	CARVÃO ATIVADO.....	32
3.6.1	Introdução	32
3.6.2	Processo de produção do carvão ativado (CA)	33
3.6.2.1	Carbonização.....	34

3.6.2.2	Ativação.....	34
3.6.3	Estrutura molecular do carvão ativado.....	36
3.6.4	Grupos químicos funcionais do carvão ativado e seus efeitos na adsorção.....	37
3.6.5	Propriedades físicas do carvão ativado.....	39
3.6.5.1	Área específica.....	40
3.6.5.2	Porosidade.....	40
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
4.1	CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	42
4.2	FLUXOGRAMA METODOLÓGICO.....	43
4.3	PRODUÇÃO DO CARVÃO ATIVADO.....	45
4.3.1	Carbonização do caroço de buriti.....	45
4.3.2	Ativação do CCB a 800°C e 900°C.....	45
4.3.3	Ensaio de adsorção para o CACB a 800°C e a 900°C.....	46
4.3.4	Produção de CACB a 900°C.....	47
4.4	CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO.....	47
4.4.1	Área específica.....	48
4.4.2	Porosimetria.....	48
4.4.3	Densidade aparente.....	48
4.4.4	Densidade real.....	48
4.4.5	Porosidade em leito fixo.....	49
4.4.6	Microscopia eletrônica de varredura.....	49
4.4.7	Conteúdo de cinza Total.....	49
4.4.8	Efeitos do pH.....	50
4.4.9	Umidade.....	50
4.4.10	Carbono fixo.....	51
4.4.11	Grupos funcionais de superfície ácida presentes no CACB.....	51
4.5	ENSAIOS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO.....	52
4.5.1	Influência dos parâmetros físicos e físico-químicos na adsorção.....	52
4.5.1.1	Influência do diâmetro das partículas de CACB na adsorção de cobre (II).....	52
4.5.1.2	Influência do tempo de contato adsorvente/adsorvato na adsorção de cobre (II)..	52
4.5.1.3	Influência do pH na adsorção de cobre (II).....	53
4.5.2	Equilíbrio de adsorção.....	53
4.5.3	Ajuste aos modelos matemáticos de equilíbrio de adsorção.....	53

5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	54
5.1	CARBONIZAÇÃO DO CAROÇO DE BURITI.....	54
5.2	ENSAIO DE ADSORÇÃO PARA O CACB A 800°C E A 900°C.....	54
5.3	PRODUÇÃO DE CACB A 900°C.....	55
5.4	CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO.....	56
5.4.1	Área específica.....	56
5.4.2	Porosimetria.....	57
5.4.3	Densidade aparente.....	57
5.4.4	Densidade real.....	58
5.4.5	Porosidade em leito fixo.....	59
5.4.6	Microscopia eletrônica de varredura.....	59
5.4.7	Conteúdo de cinza total.....	60
5.4.8	Efeitos do pH.....	60
5.4.9	Umidade.....	61
5.4.10	Carbono fixo.....	61
5.4.11	Grupos funcionais de superfície ácida presentes no CACB.....	62
5.5	ENSAIOS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO.....	62
5.5.1	Influência do diâmetro das partículas de CACB na adsorção de cobre (II)...	62
5.5.2	Influência do tempo de contato adsorvente/adsorvato na adsorção de cobre (II).....	64
5.5.3	Influência do pH na adsorção de cobre (II).....	65
5.5.4	Equilíbrio de adsorção.....	66
5.5.4.1	Influência da concentração inicial de cobre (II) na adsorção de cobre (II).....	66
5.5.4.2	Ajuste aos modelos matemáticos de equilíbrio de adsorção.....	68
5.5.5	Cinética de adsorção.....	68
6	CONCLUSÕES.....	70
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	71
	REFERÊNCIAS.....	72
	APÊNDICE A.....	79
	ANEXO A.....	80
	ANEXO B.....	81
	ANEXO C.....	82
	ANEXO D.....	83

1 INTRODUÇÃO

A poluição do meio ambiente tornou-se assunto de interesse público em todas as partes do mundo. Não somente os países desenvolvidos vêm sendo afetados por esses problemas, como também as nações em desenvolvimento sofrem com os grandes impactos da poluição. Isso decorre de um rápido crescimento econômico associado à exploração de recursos naturais. Ao lado das crescentes dificuldades provocadas por esse tipo de contaminação, estão os processos utilizados para extrair matérias-primas e para transformá-las em produtos para fins de consumo em elevada escala.

A partir do desenvolvimento industrial e das atividades ligadas às fábricas, o volume de resíduos gerados e o pós-consumo despejados em corpos receptores aumentou de modo expressivo, superando a capacidade destes de promover sua autodepuração. Diante dessa situação, torna-se necessário um controle rígido dos resíduos sólidos e efluentes industriais, a fim de se evitar a deterioração da qualidade de vida das populações ao redor dos centros industriais.

Atualmente dentre os poluentes que apresentam grandes preocupações ambientais estão os metais pesados tais como: Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Pb, Hg, produzidos e descartados pelas diferentes atividades tecnológicas, levando à necessidade de serem removidos dos efluentes industriais. Devido aos efeitos tóxicos provocados por esses metais nos seres vivos, existe um significativo interesse no desenvolvimento e aperfeiçoamento das técnicas utilizadas na remoção deles.

Os compostos de cobre bivalente ou cobre (II), são os mais tóxicos que qualquer outro estado de valência do cobre, visto que as valências (I) e (III) estão geralmente na forma complexada ou insolúvel. Se por um lado a deficiência de cobre no organismo humano pode ocasionar anemia, por outro a exposição oral a níveis elevados pode causar vômito, diarreia, cólica estomacal e náusea.

Os compostos de cobre (II) são introduzidos no ambiente, a partir de inúmeros processos industriais como: indústria do papel e celulose, fertilizantes, refinaria de petróleo, produção de aço, na indústria de metais não ferrosos, dentre outros. Vários métodos de tratamento de efluentes industriais contaminados por uma elevada concentração de cobre (II) são estudados: precipitação, filtração por membrana/osmose, eletrodeposição, troca iônica, oxidação/redução e adsorção, sendo a adsorção a operação de separação mais efetiva no tratamento de águas residuárias.

Diversas pesquisas são realizadas com o objetivo de se utilizar uma ampla gama de adsorventes como fonte alternativa no tratamento de águas residuárias, tendo a finalidade de

minimizar a concentração de íons indesejáveis no ambiente aquático. Desta maneira, torna-se ambientalmente viável o uso de alternativas para iguais resíduos de biomassa como o caroço de açaí, o caroço de buriti, a casca de coco e a casca de castanha-do-pará.

Um dos efetivos usos dos resíduos de biomassa proveniente da agricultura é a produção de carvão ativado por conversão termo-química. Muitas revisões neste assunto são avaliadas, com aplicações em remoção de metais pesados, compostos orgânicos e corantes. Os resíduos da agricultura são os mais comuns materiais brutos estudados para este fim, visto que eles são renováveis, usualmente acessíveis em larga quantidade e de baixo custo que outros materiais para manufaturar uma diversidade de tipos de adsorvente.

O buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.), que cresce espontaneamente nas várzeas do Brasil Central, nos terrenos pantanosos próximos de cursos d'água permanente, no alto de serras e principalmente na região amazônica é utilizado na culinária na forma de geléia, sorvetes, cremes e doces, além de óleo comestível. Atualmente muitas pesquisas estão voltadas para a obtenção de biodiesel a partir do óleo extraído da casca e da polpa desse fruto, devido a problemas com o aquecimento global, decaimento das reservas de combustíveis fósseis e a necessidade urgente de combustíveis renováveis. Contudo, os caroços desse fruto tornam-se um rejeito comum que pode ser reaproveitado como carvão ativado para a remoção de metais pesados em águas residuárias.

Em face do exposto, a adsorção pode se constituir em uma alternativa tecnológica extremamente importante, principalmente pela possibilidade do uso de adsorventes de baixo custo, tal como o carvão ativado do caroço de buriti (CACB), como um processo viável no controle de poluição hídrica. O processo de adsorção também visa à remoção de cobre (II) para valores adequados à legislação vigente, que no Brasil é a resolução nº 357/05, estabelecida pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), que estabelece o valor máximo permitido igual a 1,0 mg/L de Cu (II) para o lançamento de efluentes em corpos receptores.

Neste trabalho, estudou-se a adsorção em sistema batelada de uma solução de sulfato de cobre (II) por carvão ativado de caroço de buriti (CACB). O CACB foi produzido por carbonização a 400°C e posterior ativação física a 900°C. Realizou-se também a eficiência de remoção de cobre (II) com variações na granulometria, no pH, no tempo de agitação e concentração da solução de sulfato de cobre (II).

2 OBJETIVOS

Os objetivos propostos para o desenvolvimento deste trabalho visam contribuir cientificamente para a minimização de problemas ambientais relacionados à contaminação de recursos hídricos por metais pesados a partir da avaliação de desempenho da adsorção em batelada de cobre (II) proveniente de uma solução de sulfato de cobre (II), empregando como adsorvente o carvão ativado de caroço de buriti (CACB).

2.1 OBJETIVO PRINCIPAL

Produzir CACB a partir do caroço de buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.) e estudar a adsorção de cobre bivalente proveniente de uma solução de sulfato de cobre (II) nesse carvão em sistema batelada com agitação.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir CACB a 900°C com anterior carbonização a 400°C;
- Caracterizar o CACB;
- Estudar a eficiência de remoção da adsorção de uma solução de cobre (II) em CACB com variação da faixa granulométrica do CACB, do tempo de contato adsorvente-adsorvato, da variação do pH e da concentração da solução de cobre (II);
- Avaliar o equilíbrio de adsorção de uma solução de cobre (II) em CACB;
- Estudar a cinética de adsorção de uma solução de cobre (II) em CACB em sistema batelada com agitação.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 BURITI

3.1.1 Características gerais

O termo buriti é a designação comum a plantas dos gêneros *Mauritia*, *Mauritiella*, *Trithrinax* e *Astrocaryum*, da família das arecáceas (antigas palmáceas). Contudo o termo pode-se referir ainda à *Mauritia flexuosa*, uma palmeira muito alta (BURITI, 2010).

O buritizeiro é uma palmeira robusta e elegante de 20 a 30 m de altura, com tronco (estipe) solitário e ereto, sem ramificação, liso e com anéis uniformemente espaçados, de 30 a 60 cm de diâmetro (Foto 1). No ápice do estipe encontra-se uma coroa de 20 folhas de até 4 m de comprimento. É uma planta dióica ou polígamo dióica, ou seja, existem indivíduos com flores masculinas e indivíduos com flores femininas e hermafroditas. O fruto é uma drupa globoso-alongada de 4-7 cm de comprimento, constituída de epicarpo (casca mais externa) formado de escamas rombóides de cor castanho-avermelhada; mesocarpo (parte comestível) representado por uma massa espessa de cor alaranjada; endocarpo esponjoso que envolve a semente muito dura. Uma única planta pode conter até sete cachos de frutos, com uma média anual de produção de 5000 frutos (BURITI, 2011).

Foto 1 – Buritizeiro



Fonte: BURITI, 2011

3.1.2 Regiões de ocorrência

O buritizeiro é encontrado nos estados do Pará, Amazonas, Amapá, Rondônia, Goiás, Bahia, Minas Gerais, Mato Grosso, Ceará, Maranhão (MANHÃES, 2007), podendo atingir até o norte do estado de São Paulo e o norte da América do Sul (BURITI, 2011). Cresce espontaneamente nas baixadas úmidas (várzeas) do Brasil Central, nos terrenos pantanosos ou

brejados próximos de cursos d'água permanente e no alto de serras, o que pode ser vantajoso por essas áreas serem pouco propícias a outras atividades (MANHÃES, 2007).

A espécie possui íntima relação com a água, que atua na dispersão de seus frutos e auxilia na quebra da dormência das sementes (TATAGIBA, 2010).

3.1.3 Frutificação

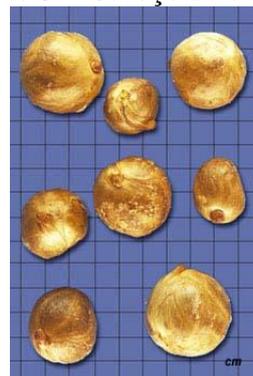
A frutificação em maior escala ocorre nos meses de dezembro a junho na maioria das regiões (SALAY, 2005). Cada palmeira pode produzir entre 150 e 200 kg de frutos/safra (MARTIN, 1990). Cada fruto pesa em média 50g, de coloração vermelha escura (Foto 2), possui casca escamosa e dura, tem polpa macia de coloração amarela escura da qual se pode extrair óleo (MANHÃES, 2007). O fruto é dividido desta forma: 40% caroço (Foto 3), 30% da casca da polpa, 20% de envoltório celulósico e 10% de polpa (MARTIN, 1990).

Foto 2 – Cacho de buriti



Fonte: BURITI, 2011

Foto 3 – Caroço de buriti



Fonte: BURITI, 2011

3.2 METAIS PESADOS

Todos os metais podem ser solubilizados pela água, podendo gerar danos à saúde em função da quantidade ingerida, pela sua toxicidade, ou de seus potenciais carcinogênicos, mutagênicos ou teratogênicos (BRAGA, 2005). Grande parte deles possui densidade superior a 5 g/cm^3 , sendo por isso, genericamente referidos como metais pesados (JIMENES, DAL BOSCO e CARVALHO, 2004).

Os metais pesados ocorrem em formação de rochas, minérios e também há uma faixa de formação de concentrações normais desses elementos em solos, água, sedimentos e organismos vivos. A poluição provoca um aumento anormal da concentração desses metais aos níveis normais de formação (AMORIM, 2000).

A presença de metais pesados em rios e lagos é responsável por vários problemas de saúde de animais, plantas e seres humanos (COSTODES et al, 2003). Um organismo aquático

pode apresentar dois tipos básicos de comportamento em relação aos metais: ou é sensível à ação tóxica de um determinado metal ou não é sensível, mas o bioacumula, potencializando seu efeito nocivo ao longo da cadeia alimentar, colocando em risco organismos situados no topo dessa cadeia (BRAGA, 2005).

A intoxicação por metais pesados provoca um conjunto específico de sintomas e um quadro clínico próprio (ver Quadro 1). Os dois principais mecanismos de ação dos metais pesados em um ser vivo são: a formação de complexos com os grupos funcionais das enzimas, que prejudica o perfeito funcionamento do organismo, e a combinação com as membranas celulares, que perturba ou, em alguns casos mais drásticos, impede completamente o transporte de substâncias essenciais, tais como os íons Na^+ e K^+ , e de substâncias orgânicas. Devido à elevada permeabilidade da placenta, o feto também sofre todos os males da intoxicação por metais pesados (FELLENBERG, 1980).

Quadro 1 – Elementos químicos metálicos e seus efeitos na saúde e no meio ambiente

Elementos	Efeitos na Saúde	Efeitos no Meio Ambiente
Al	Pode ser tóxico ou mesmo carcinogênico aos mamíferos.	O alumínio pode causar quebra na produtividade de culturas agrícolas em solos ácidos, com pH de 5,5.
Ba	O seu excesso causa bloqueio nervoso e/ou aumento de pressão sanguínea por vaso constrição.	A contaminação do meio ambiente pelo bário pode ser fatal.
Cd	Pressão sanguínea alta, destruição do tecido testicular e das células vermelhas do sangue, além de dano nos rins.	O cádmio é altamente tóxico também às plantas e aos animais. É um metal de particular interesse, pois pode se acumular na cadeia alimentar.
Cu	A intoxicação por cobre em animais e no homem é difícil de ocorrer.	A contaminação do solo por cobre é rara, exceto quando se faz a disposição de efluentes de atividades agrícolas.
Cr	O cromo na forma hexavalente (+6) é tóxico e carcinogênico	Gera problemas permanentes de saúde tanto para seres humanos quanto para o ecossistema.
Fe	A sua carência pode causar anemia e o seu excesso pode aumentar a incidência de problemas cardíacos e diabetes.	Confere coloração avermelhada à água, manchas em roupas, gosto metálico na água e favorece o desenvolvimento de ferrobactérias que causam maus odores.
Mn	O manganês é um metal potencialmente tóxico aos seres humanos, podendo até causar câncer nos membros.	Confere sabor, turbidez, além de formar depósitos nas tubulações.

Continuação do Quadro 1

Elementos	Efeitos na Saúde	Efeitos no Meio Ambiente
Ni	O níquel pode causar problemas de pele em seres humanos e até afetar nervos cardíacos e respiratórios.	O níquel apresenta níveis tóxicos para algumas plantas a partir de 0,5 mg/L de concentração.
Pb	A intoxicação por chumbo no ser humano é caracterizada por deficiências neurológicas, disfunção renal e anemia.	Este elemento entra na atmosfera contaminando o ar, o solo, e, muitas vezes, o sistema de águas naturais.
Zn	É comprovadamente teratogênico e suspeito de ser carcinogênico no ser humano e em outros mamíferos	O zinco é bioacumulativo e extremamente tóxico.

Fonte: LIMA, L. F., 2006

O anexo (A) mostra os valores máximos para lançamento de efluentes do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA, 2005).

3.2.1 Metais pesados nas indústrias

Devido a sua utilização em grande escala, os metais pesados podem alcançar o meio ambiente após serem industrializados.

Com o crescimento industrial nas últimas décadas, grande quantidades de metais tóxicos são produzidas (RAMOS, 2005).

A origem de metais traços em água residuárias inclui as descargas de resíduos domésticos, infiltração em lençóis freáticos e descargas comerciais e industriais (METCALF & EDDY, 2003)

A contaminação do meio ambiente por cobre se dá via rejeitos industriais (combustíveis fósseis, metalúrgicas, químicas, vidros, inseticidas utilizados na agricultura e eletroeletrônica), por rejeitos de minas e do escoamento superficial de águas em meio urbano (LIMA, L. F. 2006). As principais atividades industriais que emitem metais tóxicos são apresentadas no Quadro 2.

Quadro 2 – Atividades das indústrias que emitem metais

Atividades Industriais	Metais Pesados							
	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Papel		■	■	■	■	■	■	■
Petroquímica	■	■		■	■		■	■
Alvejante	■	■		■	■	■	■	■
Fertilizante	■	■	■	■	■	■		■
Refinaria de petróleo	■	■	■		■	■		■

Continuação do Quadro 2

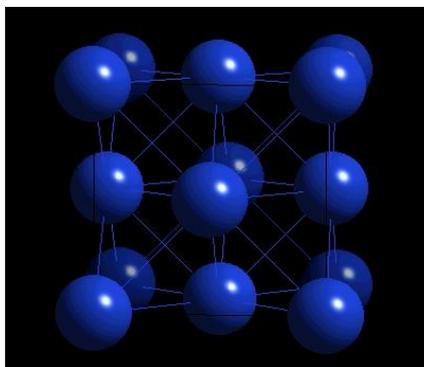
Atividades Industriais	Metais Pesados							
	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Aço	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪
Metais não ferrosos		▪	▪	▪	▪			▪
Veículos motorizados, barco à vela	▪	▪	▪	▪	▪		▪	▪
Vidro, cimento e cerâmica		▪						
Têxtil		▪						
Couro		▪						
Usina elétrica		▪						▪

Fonte: RAMOS, 2005

3.3 COBRE (Cu)

O elemento Cu (Estrutura 1) apresenta estado de oxidação (I), (II) e (III), mas o único íon simples hidratado encontrado em solução é o Cu (II). O íon monovalente Cu (I) sofre desproporcionamento em água, e em consequência só existe como compostos insolúveis ou complexos. O Cu (III) é um oxidante muito forte que oxida a água, e só ocorre quando estabilizado em complexo, ou como compostos insolúveis (LEE, 1980).

Estrutura 1 – Rede cristalina do cobre metálico



Fonte: SHRIVER e ATKINS, 2003

3.3.1 Reservas minerais

As reservas brasileiras medidas e indicadas de cobre montam a 11,6 milhões de toneladas de metal contido, representando apenas 1,9% das reservas mundiais estimadas em 607 milhões de toneladas.

Estas reservas estão localizadas no estado do Pará (65%), Goiás (14,4%) e Bahia (12,2%) e os 7,4% restantes distribuídos pelos estados do Ceará, Alagoas, Rio Grande do Sul, São Paulo, Minas Gerais, Paraná e Mato Grosso (ANDRADE, 1997).

3.3.2 Comportamento e contaminação ambiental

O cobre pode existir em águas naturais em forma dissolvida ou em íon cúprico (+2) ou complexadas com ânions inorgânicos ou ligantes orgânicos (como carbonatos, cloretos, ácidos húmicos e fúlvicos). Pode também estar presente como precipitado (hidróxido, fosfato ou sulfeto) ou adsorvido a material particulado. As concentrações relativas de cada uma dessas formas são dependentes de uma série de parâmetros químicos, tais como: pH, salinidade, alcalinidade, presença de ligantes orgânicos, ânions inorgânicos e outros íons metálicos (BRIGDEN, STRINGER e LABUSNKA, 2000).

Em solos, o cobre tem uma elevada afinidade para a sorção (adsorção e absorção) por ligantes orgânicos e inorgânicos (ácidos húmicos e fúlvicos, hidróxidos de ferro, alumínio e Manganês. No entanto, o cobre também pode existir como íons complexos solúveis. Em uma forma solúvel, o cobre é muito mais biodisponível, e é muito mais provável que ele migre pelo meio ambiente (ALLOWAY, 1990; MANCE et al, 1994; USPHS, 1997 apud BRIGDEN, STRINGER e LABUSNKA, 2000).

3.3.3 Essencialidade e toxicidade

O cobre é um nutriente essencial que é incorporado em uma série de sistemas de enzimas de animais e de plantas. Em humanos, os sistemas enzimáticos estão envolvidos na formação da hemoglobina, no metabolismo do carboidrato, na formação da melanina, e na ligação cruzada entre colágenos, elastina e ceratina do cabelo (BRIGDEN, STRINGER e LABUSNKA, 2000).

A deficiência de cobre no organismo humano é caracterizada pela anemia, resultante da síntese deficiente de hemoglobina (GOYER, 1996 apud BRIGDEN, STRINGER e LABUSNKA, 2000).

Embora o cobre seja essencial para a boa saúde, uma dose única muito grande, ou a exposição crônica elevada pode ser prejudicial. A inalação de poeira e vapores pode irritar o nariz, a boca e os olhos, e causar dores de cabeça, tontura, náusea e diarreia. A exposição oral a níveis elevados pode causar vômito, diarreia, cólica estomacal e náusea. A homeostase do cobre desempenha um papel importante na prevenção da toxicidade dele em humanos, animais terrestres e organismos aquáticos. O cobre é facilmente absorvido no estômago e no intestino delgado. Após as exigências metabólicas serem atendidas, há vários mecanismos para prevenir o excesso de cobre, como a excreção da bile, aumento no armazenamento no fígado ou na medula óssea. No entanto, falhas nesse mecanismo homeostático podem ocorrer

em humanos e animais após a exposição a níveis elevados (BRIGDEN, STRINGER e LABUSNKA, 2000).

3.3.4 Processos utilizados na remoção de metais pesados

Os principais processos de tratamento de efluentes industriais líquidos contendo metais pesados, incluindo-se o cobre (II), são: precipitação, oxidação/redução, filtração por membrana/osmose, eletrodeposição, troca iônica e adsorção. A precipitação química e os processos de redução necessitam de técnicas complementares de separação para o tratamento e disposição de grandes quantidades de resíduo após o tratamento. A utilização de sistema de membranas apresenta problemas tais como: escamação, incrustações e bloqueio das membranas. Os processos de troca iônica possuem elevados custos enquanto o método de eletrodeposição requer elevada quantidade de energia em comparação com os outros métodos (SOUZA, 2008). Dentre os processos de tratamento citados a adsorção tem apresentado um bom desempenho na remoção de metais pesados, além disso, tem-se mostrado economicamente favorável (CHEN e WANG, 2000). A adsorção é uma operação de separação mais efetiva no tratamento de águas e águas residuárias. É empregada nas indústrias para reduzir os níveis de compostos tóxicos, que seriam dispostos no ambiente a partir das correntes de águas residuárias geradas por essas indústrias (AHMARUZZAMAN e SHARMA, 2005).

Estudos sobre a eficiência de remoção de cobre (II) por processo adsorptivo mostraram elevada eficiência na remoção desse metal (LIMA, A. J. B. et al, 2006; SODRÉ, LENZI e COSTA, 2001; VALENTINI et al, 2000).

3.4 ADSORÇÃO

3.4.1 Aspectos gerais do fenômeno de adsorção

A adsorção é uma operação unitária que envolve o contato de uma fase fluida livre (gasosa ou líquida) com uma fase rígida e permanente, que tem a propriedade de reter e de guardar seletivamente uma, ou mais de uma, das espécies contidas inicialmente no fluido (PERRY e CHILTON, 1997). Os componentes que se unem à superfície são chamados adsorvatos, enquanto que a fase sólida que retém o adsorvato é chamada de adsorvente. A remoção das moléculas a partir da superfície é chamada de dessorção (VALÊNCIA, 2007). A migração destes componentes de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentração entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente. Usualmente o adsorvente é composto de partículas que são empacotadas em um leito fixo por onde passa a fase fluida

continuamente até que não haja mais transferência de massa. Como o adsorvato se concentra na superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção. Por isso geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (BORBA, 2006).

3.4.2 Forças químicas atuantes no fenômeno de adsorção

Segundo Letterman (1999), a adsorção das moléculas pode ser representada como uma reação química:



Onde (A) é o adsorvato, (B) é o adsorvente e (AB) é o composto adsorvido.

Os compostos permanecem adsorvidos na superfície do adsorvente pela ação de forças químicas, tais como: ligações de hidrogênio, interações Dipolo-Dipolo e forças de Van der Waals.

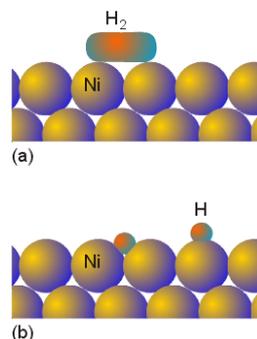
3.4.3 Tipos de Adsorção

Dependendo da força de adsorção, isto é, da força das ligações que ocorrem entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o adsorvente, pode-se diferenciar dois tipos de adsorção (ver Estrutura 2): adsorção física, ou fisiossorção, e adsorção química, ou quimiossorção (SOUZA, 2008).

3.4.3.1 Adsorção física ou fisiossorção

Ocorre quando forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. As moléculas do fluido aderem à superfície do adsorvente sólido e fica estabelecido um equilíbrio entre o fluido adsorvido e a fase fluida restante (FOUST et al, 1982). Na adsorção por fisiossorção nenhuma ligação química nova é formada (SHIRIVER e ATKINS, 2003). No interior do sólido as moléculas são completamente circundadas por moléculas similares, logo, sujeitas às forças de equilíbrio. Devido a essas forças residuais serem suficientemente fortes, elas podem aprisionar moléculas de soluto com o qual o sólido está em contato (SOUZA, 2008).

Estrutura 2 – (a) Fisiossorção (b) Quimiossorção



Fonte: SHRIVER e ATKINS, 2003

3.4.3.2 Adsorção química ou quimiossorção

Ocorrem ligações químicas de adsorvato-superfície (SHIRIVER e ATKINS, 2003), logo, envolve o rearranjo de elétrons do fluido que interage com o sólido e a consequente formação da ligação química. O adsorvato sofre uma mudança química e é geralmente dissociado em fragmentos independentes, formando radicais e átomos ligados ao adsorvente (SOUZA, 2008). Em muitos casos a adsorção é irreversível e é difícil separar o adsorvato do adsorvente (FOUST et al, 1982).

O Quadro 3 apresenta as principais diferenças entre a quimiossorção e a fisiossorção em relação aos tipos de força.

Quadro 3 – Diferenças entre quimiossorção e fisiossorção

	Quimiossorção	Fisiossorção
Tipo de forças	Forças comparáveis a ligações químicas	Forças de Van der Waals
$-\Delta H_{\text{ads}}$ (Calor de adsorção)	$\sim 40\text{--}1000$ KJ/mol	$\sim 4\text{--}10$ KJ/mol
Cinética de ativação	Pode ser ativado. Pode ser lenta e irreversível. Ocorre a transferência de elétrons, formando uma ligação entre o adsorvato e o adsorvente.	Não ativado. Não há transferência de elétrons embora possa haver polarização do adsorvato
Número de camadas	Monocamadas	Multicamadas
Reatividade química	Pode causar mudanças na reatividade do adsorvato	Pequenas mudanças

Fonte: VALÊNCIA, 2007

3.4.4 Equilíbrio de adsorção e isotermas de adsorção

Uma das características mais importantes de um adsorvente é a quantidade de substância que possa acumular ou possa ser retirada da superfície dele. Uma maneira comum

de descrever essa acumulação é expressar a quantidade de substância adsorvida por quantidade de adsorvente (q_e) em função da concentração do adsorvato (C_e) em solução. Uma expressão desse tipo é denominada isoterma de adsorção (LETTERMAN, 1999).

O procedimento experimental para avaliar quantitativamente a adsorção através das isotermas é bastante simples: basta colocar em contato com a solução contendo o componente a ser adsorvido, com diferentes massas de adsorvente até atingir o equilíbrio. Após a filtração, pode-se obter a concentração de equilíbrio em solução (C_e em mg/L) e a quantidade de material adsorvido (q_e em mg/L). Os gráficos assim obtidos são as isotermas e podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informação importante sobre o processo de adsorção. Elas mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura (PERRY e CHILTON, 1997).

A quantidade de adsorvato por unidade de massa de material adsorvente (q_e) obtida em reator do tipo batelada é calculada de acordo com a seguinte relação (VALÊNCIA, 2007):

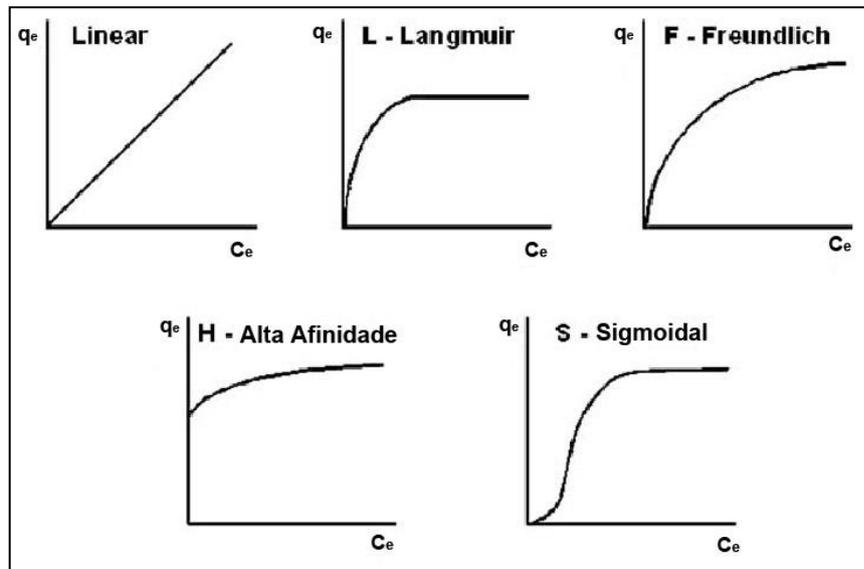
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V \quad (1) \quad (3.2)$$

Segundo Moreno-Castilla et al (2004), existem diferentes tipos de isotermas que são mais comumente encontradas para materiais carbonosos.

A isoterma linear é uma característica de superfícies homogêneas e, por tanto, menos comum na adsorção com carvão. O tipo de Langmuir (L) ocorre frequentemente, até quando as premissas da teoria de Langmuir não são satisfeitas. O tipo (F), tipicamente para superfícies heterogêneas, é talvez o mais comum. As isotermas de alta afinidade são caracterizadas por um aumento inicial mais agudo, seguido de uma pseudoplateforma. As isotermas sigmoidais são obtidas em superfícies homogêneas como carvões grafíticos (MORENO-CASTILLA et al, 2004). Estas isotermas são mostradas na Figura 1.

⁽¹⁾ Onde (C_0) é a concentração inicial do adsorvato (mg/L); (C_e) é a concentração final do adsorvato ou a concentração no equilíbrio (mg/L); (V) é o volume em batelada (L) e (m) é a massa do material adsorvente (g).

Figuras 1 – Isotermas de adsorção mais comuns em materiais carbonosos



Fonte: MORENO-CASTILLA, 2004

3.4.4.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir foi proposto baseado nas seguintes hipóteses: a superfície é constituída de somente um tipo de sítio de adsorção; há a formação de monocamadas, ou seja, todas as espécies adsorvidas interagem somente com um sítio; a energia de adsorção é igual em todos os sítios ativos, independente da presença de espécies adsorvidas nos sítios vizinhos; a adsorção é irreversível (KLEINÜBING, 2006).

As equações do modelo de Langmuir são mostradas a seguir (VALÊNCIA, 2007):

$$q_e = \frac{q_{\text{máx}} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (2) \quad \text{(forma não linear)} \quad (3.3)$$

Ou

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\text{máx}} \cdot b} + \frac{1}{q_{\text{máx}}} \cdot C_e \quad (2) \quad \text{(forma linear)} \quad (3.4)$$

(2) Onde (q_e) é a massa do adsorvato adsorvida por unidade de massa do adsorvente (mg de adsorvente/g de carvão ativado); (C_e) é a concentração no equilíbrio do adsorvato em solução depois da adsorção (mg/L); ($q_{\text{máx}}$) é uma constante empírica que indica a capacidade de adsorção na monocamada (mg/g); (b) é uma constante relacionada à energia livre de adsorção ou a constante de equilíbrio de adsorção, sendo o recíproco da concentração na qual a meia saturação do adsorvente é alcançada.

Uma característica essencial da isoterma de Langmuir pode ser explicada em termos do parâmetro (R_L) denominado fator de separação, definido pela equação 3.5, que possibilita avaliar a forma da isoterma: isoterma irreversível ($R_L = 0$); favorável ($0 < R_L < 1$); linear ($R_L = 1$) e desfavorável ($R_L > 1$). R_L indica a eficiência do adsorvente sob estudo e é adimensional, b é a constante de Langmuir e C_i é a concentração do metal em solução (mg/L) (SOUZA, 2008).

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_i} \quad (3.5)$$

3.4.4.2 Isoterma de Freundlich

É empírica e muito utilizada porque descreve com muita precisão os dados de ensaios de adsorção em sua maioria em sistemas aquosos, além de descrever o equilíbrio em superfícies heterogêneas e não assume a adsorção em monocamada.

As equações do modelo de Freundlich são apresentadas a seguir (VALÊNCIA, 2007):

$$q_e = K_{ad} \cdot C_e^{1/n} \quad (3) \quad \text{(forma não linear)} \quad (3.6)$$

Ou

$$\log(q_e) = \log(K_{ad}) + \frac{1}{n} \cdot \log(C_e) \quad (3) \quad \text{(forma linear)} \quad (3.7)$$

O coeficiente (K_{ad}) está relacionado à capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente, enquanto (n) depende das características da adsorção. Para valores fixos de (C_e) e de ($1/n$), (q_e) será tanto maior quanto maior for (K_{ad}) e, para fixos de (K_{ad}) e de (C_e), a ligação da adsorção será mais forte quanto menor for o valor de ($1/n$). Para valores de ($1/n$) muito pequenos, a capacidade de adsorção independe de (C_e) e a isoterma de adsorção (relação entre q_e e C_e) se aproxima da horizontal, com (q_e) aproximadamente constante, de forma que a isoterma é denominada irreversível. Se o valor de ($1/n$) for muito elevado, a ligação na adsorção será fraca, com (q_e) variando significativamente para pequenas variações de (C_e). Na saturação, (q_e) se torna constante independente do aumento de (C_e), de modo que a equação de Freundlich não pode mais ser utilizada (VALÊNCIA, 2007).

⁽³⁾ Onde (q_e) é a quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente (mg/g ou mol/g); (C_e) é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L ou mol/L); (K_{ad} e n) são coeficientes que devem ser determinados empiricamente.

3.4.4.3 Isoterma de Brunauer-Emmett-Teller (BET)

A equação de BET é um avanço em relação à equação de Langmuir na medida em que considera várias camadas adsorvidas. Esse tipo de isoterma é bastante utilizado na adsorção em carvão ativado. Deste modo são consideradas as seguintes simplificações: a adsorção ocorre em multicamadas independentes e imóveis; o equilíbrio é alcançado para cada camada; além da primeira camada, a adsorção é aproximadamente igual à condensação (RAMOS, 2005).

Quando uma superfície está em equilíbrio com uma fase fluida a uma dada concentração, o número de moléculas em cada ponto da superfície não será, em geral, o mesmo, mas a fração de superfície associada com uma camada monomolecular, bimolecular, e assim sucessivamente, será constante.

Os autores (BET) apresentaram uma equação para isotermas de adsorção em multicamadas, obtida através de uma generalização da teoria de Langmuir para adsorção em monocamada e aplicaram a equação para várias isotermas.

Cada espécie adsorvida na primeira camada serve como sítio para a adsorção na segunda camada, e cada espécie na segunda camada serve como sítio de adsorção para a terceira camada, e assim por diante. Desprezam-se, no tratamento, as interações laterais e assume-se que a superfície seja homogênea (RUTHVEN, FAROOQ e KNAEBEL, 1994).

$$q = \frac{q_m \cdot k \cdot C_f}{(1 - C_f)[1 + (k - 1) \cdot C_f]} \quad (4) \quad (3.8)$$

3.4.5 Cinética de adsorção

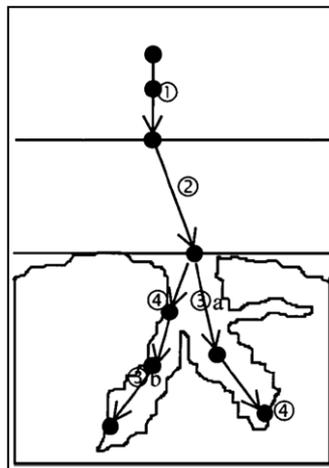
A cinética do processo de adsorção, mostrada no Esquema 1, depende da velocidade (ou taxa) relativa entre as seguintes quatro etapas sucessivas (VALÊNCIA, 2007; NOBLE e TERRY, 2004):

1. **Transporte no meio da solução:** envolve o movimento do material (substância) a ser adsorvido (adsorvato) através do seio da solução líquida para a camada-limite ou filme fixo de líquido existente ao redor da partícula sólida do adsorvente;

⁽⁴⁾ Onde (q) é a massa de adsorvato no adsorvente; (C_f) é a concentração da solução no equilíbrio; (q_m) é a massa de adsorvato por peso de adsorvente para formar uma monocamada; (k) é a constante relacionada à energia de ativação.

2. **Transporte por difusão através da camada limite:** corresponde ao transporte do adsorvato por difusão através da camada limite até a entrada dos poros do adsorvente (difusão externa);
3. **Transporte através dos poros:** envolve o transporte do adsorvato através dos poros da partícula por uma combinação de difusão molecular através do líquido contido no interior dos poros (a) e a difusão ao longo da superfície do adsorvente (b);
4. **Adsorção:** ligação do adsorvato em um sítio disponível do adsorvente, envolvendo vários mecanismos, tais como: adsorção física, adsorção química, troca iônica, precipitação e complexação.

Esquema 1 – Os quatro passos da adsorção



Fonte: VALÊNCIA, 2007

A cinética de adsorção é importante já que controla a eficiência do processo. Existem diferentes modelos nos quais se pode ajustar aos dados do processo de adsorção com relação ao tempo. Entre os principais e mais usados temos o modelo de pseudoprimeira ordem e de pseudosegunda ordem (GUPTA et al, 2006).

3.5 ADSORVENTES

Na adsorção, a escolha do sólido adsorvente é um ponto determinante para se alcançar elevada eficiência no processo. Em geral todo material sólido tem alguma capacidade de adsorção. Entretanto, existem poucos sólidos que possuem propriedades adequadas para serem usados como adsorventes em processos de separação ou no tratamento de efluentes (HEUMANN, 1997).

Os adsorventes são substâncias naturais ou sintéticas com estrutura cristalina cuja superfície interna dos poros é acessível a uma combinação seletiva entre adsorvente e adsorvato. As forças atrativas presentes entre o material adsorvente e o adsorvato são mais fracas e menos específicas que as resultantes de uma ligação química (FRANCHI, 2004).

Os materiais adsorventes mais utilizados em instalações industriais são: carvão ativado, sílica gel, alumina ativada e algumas argilas. Na literatura pode-se observar, no entanto, muitos estudos sobre a utilização de adsorventes não convencionais, constituídos principalmente por compostos de ferro como a lama galvânica e a escória de alto-forno, além de resíduos oriundos da indústria agropecuária (FRANCHI, 2004).

3.6 CARVÃO ATIVADO

3.6.1 Introdução

Carvão ativado, em seu mais amplo sentido, é um termo que inclui uma larga extensão de materiais carbonáceos amorfos que exhibe um elevado grau de porosidade e uma elevada área superficial particulada. Eles são obtidos por combustão completa, combustão parcial ou decomposição térmica de uma variedade de substâncias carbonáceas. Os carvões ativados são obtidos em formas granulares ou pulverizados. Atualmente eles estão sendo preparados nas formas esféricas, fibrosas e teciduais para algumas aplicações especiais. A forma granular tem uma elevada área superficial interna e pequenos poros, enquanto que a forma pulverizada finamente dividida está associada a um mais extenso diâmetro de poros e uma pequena área superficial interna (BANSAL e GOYAL, 2005).

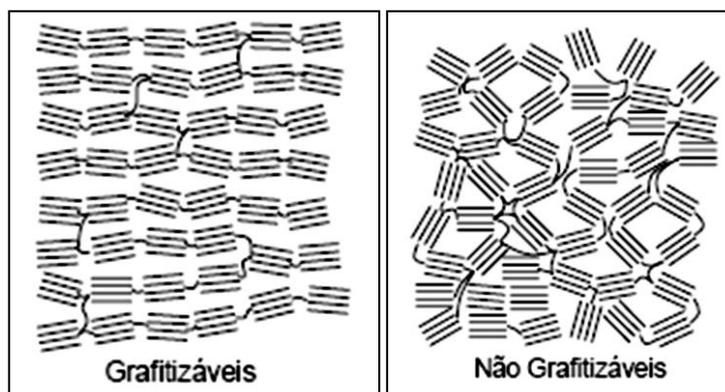
Os carvões ativados são adsorventes versáteis, sendo usados extensivamente na remoção de odor, cor e gosto indesejáveis, de impurezas orgânicas e inorgânicas de águas residuárias industriais e domésticas, na purificação do ar, em processos alimentícios, e nas indústrias químicas; na remoção da cor de vários xaropes e produtos farmacêuticos; no controle da poluição industrial do ar e exaustores de automóveis; na purificação de muitos produtos alimentícios, farmacêuticos e químicos (BANSAL e GOYAL, 2005).

Esses materiais são classificados em grafitizáveis e não grafitizáveis, de acordo com o arranjo de sua estrutura cristalográfica. Carvões não grafitizáveis (chamados de isotrópicos) são aqueles que não promovem a estruturação da grafite sob tratamento térmico mesmo a temperaturas superiores a 2200°C e baixas pressões. Geralmente são formados a partir de materiais que não se fundem como a madeira, casca de coco e carvões minerais. Essencialmente, a estrutura macromolecular destes materiais permanece durante o tratamento térmico, apenas perdendo pequenas moléculas por degradação e desenvolvendo mesmo uma

maior interligação entre os planos basais de grafite tal que a fusão do material não chega a ocorrer. A perda destas pequenas moléculas e a retenção de uma estrutura macromolecular complexa leva a uma elevada microporosidade com área superficial da ordem de 1000 m²/g (SANTOS, 2002).

Os materiais carbonosos grafitizáveis são em geral provenientes de materiais termoplásticos que, durante o tratamento térmico de carbonização passam por uma fase líquida permitindo que as moléculas aromáticas de alto peso molecular e condensação se alinhem para formar um material com característica de cristal líquido conhecido como mesofase. Essa fase transforma-se em carbono com estrutura anisotrópica capaz de grafitizar-se quando tratada em temperatura da ordem de 3000°C (SANTOS, 2002). O Esquema 2 mostra a representação do carbono grafitizável e não grafitizável.

Esquema 2 – Carbono grafitizável e não grafitizável



Fonte: SANTOS, 2002

3.6.2 Processo de produção de carvão ativado (CA)

O processo de fabricação envolve basicamente os seguintes passos: preparação de matéria prima, carbonização a baixa temperatura e ativação. As condições são cuidadosamente controladas para se alcançar à desejada estrutura dos poros e resistência mecânica (YANG, 2003). Em processos Industriais a carbonização e a ativação são executadas simultaneamente.

O desempenho do carvão ativado é relacionado com suas características químicas e estrutura porosa. Embora as condições de processamento do carvão ativado possam ter alguma influência na estrutura e propriedade do produto final, estas são determinadas principalmente pela natureza do material precursor. Também a produtividade e facilidade de ativação dependem fortemente do material precursor (SOARES, 2001).

3.6.2.1 Carbonização

A carbonização consiste no tratamento térmico (pirólise), do precursor em atmosfera inerte, a temperatura 400 – 500°C. É uma etapa de preparação do material, onde se removem componentes voláteis e gases leves (CO, H₂, CO₂, CH₄), produzindo uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa primária que favorece a ativação posterior. Os átomos de carbono residual são então agrupados em pilhas de chapas aromáticas lisas conhecidas como cristalitos grafíticos elementares. A disposição desses cristalitos é irregular, deixando interstícios livres entre eles, e aparentemente como resultado da deposição e decomposição de alcatrões, esses espaços são preenchidos ou bloqueados com carbono desorganizado. Por isso, poros muito finos e fechados são criados nessa etapa, e o produto carbonizado tem geralmente uma pequena capacidade de adsorção (FERNANDES, 2005; YANG, 2003; SOARES, 2001).

Os parâmetros importantes que irão determinar a qualidade e o rendimento do produto carbonizado são: a taxa de aquecimento, a temperatura final, o fluxo de gás de arraste e a natureza da matéria-prima (SOARES, 2001).

3.6.2.2 Ativação

O carvão obtido por carbonização de materiais celulósicos e carvão mineral é essencialmente micro poroso, mas esta microporosidade pode tornar-se ocupada ou parcialmente bloqueada com o alcatrão ou outros produtos de decomposição. Neste caso, para aumentar o volume destes microporos, a gaseificação é necessária. Isto é usualmente acompanhada por reação com vapor de água ou dióxido de carbono acima de 800°C, pelo qual as moléculas de gás penetram no interior do carvão para remover átomos de carbono (FERNANDES, 2005; SOARES, 2001).

A ativação é o processo subsequente à pirólise (Carbonização), e consiste em submeter o material carbonizado a reações secundárias, visando o aumento da área superficial. 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 aplicação específica (SOARES, 2001). Há dois tipos de ativação que são: ativação química e ativação física.

A) Ativação Química:

Envolve a impregnação de agentes desidratantes como ácido fosfórico, hidróxido de potássio e cloreto de zinco, geralmente sobre o precursor ainda não carbonizado com posterior carbonização na faixa de temperatura de 400 a 800°C. Em seguida o reagente químico é

removido, por exemplo, por extração, (reação com ácidos no caso do ZnCl_2 e neutralização no caso do H_3PO_4) expondo a estrutura porosa do carvão ativado (FERNANDES, 2005; SOARES, 2001).

Outra função da ativação química é a de remoção do O_2 e do H_2 . Com os catalisadores adicionados o oxigênio e o hidrogênio são seletivamente, e quase completamente removidos abaixo de 700°C (YANG, 2003). Agentes químicos diferentes produzem diferentes estruturas de poros; por exemplo, o carvão ativado com ZnCl_2 forma mais mesoporos, considerando a atividade do KOH há a formação de micro poros, embora ambos apresentem formação de elevadas áreas específicas, em torno de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, o ZnCl_2 é ligeiramente superior (AHMADPOUR et al, 1998 apud YANG, 2003).

B) Ativação Física:

A ativação física consiste na reação de gaseificação do carvão com gases contendo oxigênio combinado (geralmente H_2O e CO_2 ou misturas de ambos) com o carvão. Experimentos com grafite mostram que a velocidade de reação do vapor de água é 8 vezes maior que a do CO_2 . Ambos os gases comportam-se como agentes oxidantes moderados na faixa de temperatura de 800 a 1000°C (ver anexo B).

O Quadro 4 mostra as reações que ocorrem simultaneamente na ativação física.

Quadro 4 – Reações endotérmicas na ativação física

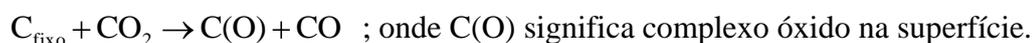
Reações	Calores de reação
$\text{C}_f + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	$(\Delta H = +117\text{KJ} / \text{mol})$
$\text{C}_f + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$	$(\Delta H = +75\text{KJ} / \text{mol})$
$\text{C}_f + \text{C}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2$	$(\Delta H = +159\text{KJ} / \text{mol})$

Fonte: SOARES, 2001

Devido à natureza endotérmica das reações de ativação, as partículas de carvão devem ser mantidas em contato íntimo com os gases oxidantes e o sistema deve ser aquecido além da temperatura de reação desejada. Abaixo de 800°C a velocidade de reação é drasticamente reduzida e o processo de ativação cessa para fins práticos. A energia de reação pode ser fornecida de maneira direta ou indireta dependendo do tipo de forno empregado. Além dessa energia, deve ser considerado também o calor produzido pela combustão do próprio gás de reação durante a ativação (SOARES, 2001):

Projetos modernos de fornos de ativação tomam vantagem destas reações exotérmicas promovendo a introdução de oxigênio ou ar em pontos estratégicos, ao mesmo tempo em que promovem a regeneração dos gases da ativação, pois o CO e o H₂ diminuem a velocidade das reações de ativação. O mecanismo e a cinética das reações de gaseificação dos gases oxidantes com o carvão podem ser interpretados como uma seqüência dos seguintes processos (SOARES, 2001):

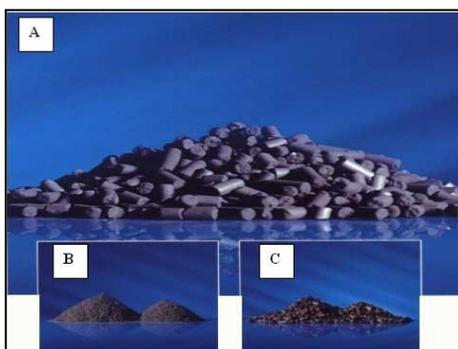
- O fluxo de gases reagentes é introduzido dentro do reator;
- Difusão do gás oxidante pelo material;
- Adsorção do gás oxidante na superfície;
- Reações químicas na superfície (oxidação da superfície) gerando produtos que continuam adsorvidos;



- Desorção do produto;
- Difusão dos gases produtos para fora do material;
- O fluxo de gases produtos é escoado para fora do reator.

Os carvões ativados (CA) podem ser encontrados na forma de pó, granulado e pré-moldado (extrudado) como mostrado na Foto 4.

Foto 4 – Carvão ativo pré-moldado (A), em pó (B) e granulado (C)



Fonte: ALFA CARBO INDÚSTRIA Ltda, 2009

3.6.3 Estrutura molecular do carvão ativado

O carvão ativado é considerado freqüentemente como carbono amorfo, na realidade mostra uma estrutura micro cristalina muito desordenada onde os microcristais de grafite são orientados aleatoriamente. A desordem que existe entre as camadas de grafite devido à concentração dos defeitos no cristal envolve a ocorrência das aberturas entre os microcristais.

Tais aberturas são sabidas como poros e criadas durante a primeira etapa na preparação do carvão ativado (KAPPEL et al, 2006).

De acordo com as suas aplicações vários modelos têm sido propostos para explicar a estrutura dos carvões ativados, sendo o mais aceito o representado no Esquema 3. Dessa forma, os carvões ativados são constituídos por camadas de paredes planas irregulares formadas por átomos de carbonos ordenados em hexágonos regulares próximos aos anéis dos compostos aromáticos (ROCHA, 2006).

Esquema 3 – Estrutura de carvões ativados



Fonte: ROCHA, 2006

3.6.4 Grupos químicos funcionais do carvão ativado e seus efeitos na adsorção

A química superficial dos materiais carbonosos depende essencialmente, de seu conteúdo de heteroátomos, principalmente de seu conteúdo em complexos superficiais de oxigênio. Estes determinam a carga da superfície, sua hidrofobicidade e a densidade eletrônica das camadas grafênicas (FERNANDES, 2005).

Os átomos de carbono dos extremos de uma lâmina aromática são muito propensos à formação de ligações C–O, C–S, C–Cl. Ao ser a estrutura do carvão tão desordenada, e os tamanhos dos micro-cristais tão pequenos, a quantidade de heteroátomos que podem ser incorporados ao carvão é elevada, a ponto de modificar suas propriedades adsorventes (FERNANDES, 2005).

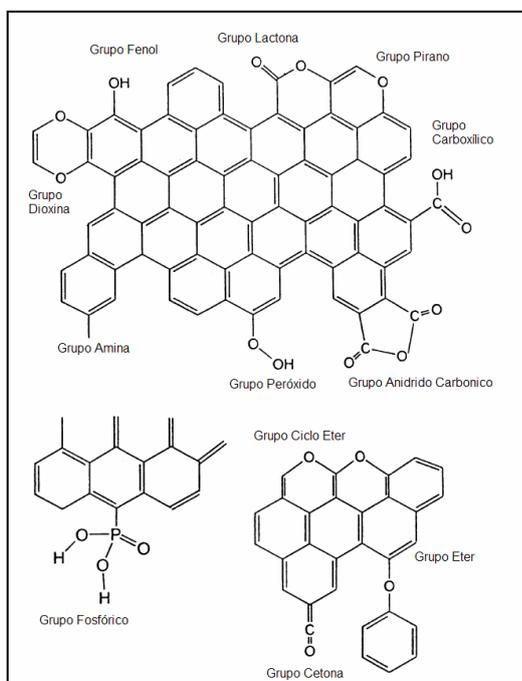
Assim, quando um sólido tal como um material carbonoso é submerso em água, desenvolve sobre sua superfície, uma carga proveniente da dissociação de grupos funcionais superficiais. Esta carga superficial depende do pH do meio e das características da superfície do carvão. A carga superficial negativa 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 π , nas camadas grafênicas, que atuam como base de Lewis (MORENO-CASTILLA, 2004; FERNANDES, 2005).

Muitas propriedades dos materiais carbonosos, em particular sua umidade e comportamento de adsorção, são decisivamente influenciadas pelo oxigênio quimiossorvido (BOEHM, 2002). O carvão ativado está invariavelmente associado com uma quantidade apreciável de heteroátomos, como o oxigênio e o hidrogênio, que são quimicamente ligados à sua estrutura, e componentes inorgânicos (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 adsorvato (YANG, 2003).

Dentre os heteroátomos presentes na superfície dos carvões, o mais importante desses elementos é o oxigênio, que pode estar ligado na forma de vários grupos funcionais, os quais são similares aos conhecidos da química orgânica (BOEHM, 2002). Os grupos funcionais podem ser vistos no Esquema 4.

Esquema 4 – Principais grupos químicos na superfície do carvão ativado



Fonte: VALÊNCIA, 2007

Os grupos funcionais podem afetar a capacidade de adsorção e podem ser modificados por tratamento térmico e químico (FERNANDES, 2005). As características químicas superficiais dos materiais carbonosos, determinadas pela acidez ou pela basicidade, podem ser alteradas quando na fase líquida ou gasosa, em tratamento, existir agentes oxidantes como, por exemplo, o ozônio, óxido nitroso, óxido nítrico, dióxido de carbono, etc., e com soluções oxidantes como ácido nítrico, hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio, permitindo assim, a modificação da natureza e a quantidade de oxigênio na superfície complexa do carbono (YANG, 2003). Estes tratamentos fixam certa quantidade de complexos de oxigênio na superfície do adsorvente como carboxila, lactonas, fenóis, cetonas, quinonas, álcoois e éteres, que tornam o material carbonoso mais ácido e hidrofílico, diminuindo o pH até sua estabilização, e aumentando a densidade da carga superficial. Ao mesmo tempo, os sítios de superfície básica estão associados à acidez de Lewis, justificado pelo fato de que um aumento no conteúdo de oxigênio no carvão diminui a densidade eletrônica dos planos basais e conseqüentemente reduz a basicidade da superfície do carvão (FERNANDES, 2005). A ativação na fase gasosa aumenta consideravelmente a concentração de grupos hidroxílicos e grupos carbonílicos na superfície do carvão, enquanto que a oxidação na fase líquida eleva a quantidade de grupos carboxílicos (FERNANDES, 2005).

Os carvões com propriedades superficiais ácidas possuem a propriedade de troca de cátions. Carvões com baixo conteúdo de oxigênio apresentam propriedades superficiais básicas e comportamento de troca de ânions. As propriedades superficiais básicas são atribuídas à presença de grupos superficiais básicos (BOEHM, 1994).

Além do oxigênio, têm-se ainda outros heteroátomos como o nitrogênio, hidrogênio e fósforo. O conteúdo dos heteroátomos depende da origem do carvão e do método de ativação. O nitrogênio se apresenta na forma de aminas e grupos nitro e o fósforo como fosfato.

3.6.5 Propriedades físicas do carvão ativado

Os Carvões Ativados são avaliados por suas propriedades físicas e através de testes empíricos da sua capacidade de adsorção. O anexo (C) mostra as referências de alguns desses métodos de teste.

Seguem-se os parâmetros mais comuns na avaliação de carvões vegetais.

3.6.5.1 Área específica

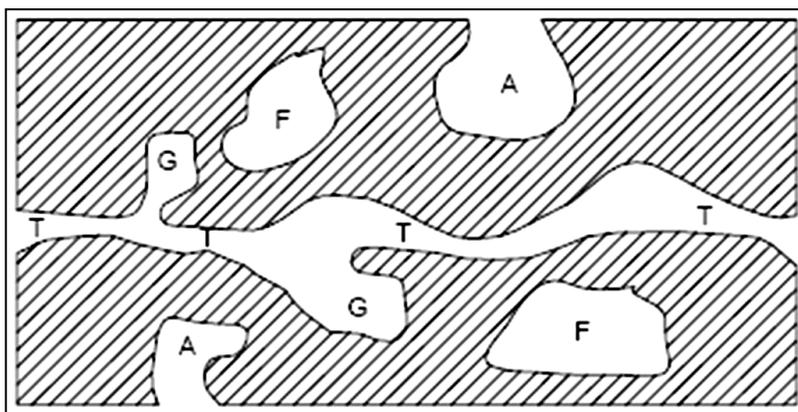
A área superficial interna de adsorventes microporosos é frequentemente utilizada como medida para descrever o desenvolvimento dos poros (FERNANDES, 2005).

A determinação experimental da área específica dos sólidos porosos é realizada pelo método mais importante já elaborado, o método BET. Criado em 1938, por Brunauer, Emmett e Teller, o método é baseado na determinação do volume de nitrogênio adsorvido a diversas pressões na temperatura do nitrogênio líquido, empregando no cálculo uma equação por eles deduzida, que permite, a partir de algumas experiências, determinarem o volume de nitrogênio (V_n) necessário, para formar uma camada monomolecular sobre o material adsorvido. A equação de BET foi desenvolvida com o objetivo de relacionar valores obtidos a partir das isotermas de adsorção com a área específica de um sólido. Para tal, obtém-se o volume da monocamada (V_m), através do volume de gás adsorvido (V), a uma determinada pressão. A relação linear só é obedecida, para a maioria dos sistemas adsorvente/adsorvato, na faixa de valores de pressão relativa entre 0,05- 0,35. O valor máximo dessa faixa determina o ponto onde começa a formação de camadas múltiplas (FERNANDES, 2005).

3.6.5.2 Porosidade

O desempenho de um Carvão Ativado está relacionado com sua superfície química e com sua estrutura de poros que gera uma enorme área superficial. As diferenças nas características de adsorção estão relacionadas com a estrutura da porosidade do material. Baseado nas propriedades de adsorção, a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) estabelece uma classificação para os poros assim resumida (SOARES, 2001 e FERNANDES, 2005):

- **Quanto à forma:** Utiliza-se a expressão poro aberto ou poro fechado para designar orifícios em materiais sólidos, o primeiro correspondendo a orifícios com comunicação com superfície externa e o segundo correspondendo a um orifício isolado, conforme é representado no Esquema 5. Se um poro aberto é tal que permite um fluxo de um fluido, o poro é dito ser poro de transporte, sendo que este pode apresentar braços que não contribuem para o fenômeno de transporte.

Esquema 5 – Tipos de poros em um sólido quanto à forma ⁽⁵⁾

Fonte: SOARES, 2001 e FERNANDES, 2005

- **Quanto ao tamanho:** Segundo a IUPAC (1982), os poros podem ser classificados em função do diâmetro de acordo com o Quadro 5.

Quadro 5 – Classificação do tamanho do poro

Tipo de poro	Diâmetro médio	Função Principal
Micro poros Primários	Φ_m menor que 0,8 nm	Contribuem para a maioria da área superficial que proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns.
Micro poros Secundários	Φ_m entre 0,8 e 2 nm	
Mesoporos	Φ_m entre 2 e 50 nm	São importantes para a adsorção de moléculas grandes tais como corantes e proporcionam a maioria da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos.
Macro poros	Φ_m maior que 50 nm	São normalmente considerados sem importância para a adsorção e sua função é servir como meio de transporte para as moléculas gasosas.

Fonte: IUPAC, 1982

⁵ (T) poro de transporte, (A) poro aberto, (F) poro fechado e (G) poro tipo gaiola.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Utilizou-se o caroço de Buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.) como matéria-prima na produção de carvão ativado. Ele foi coletado na Ilha das Onças pertencente à Região Metropolitana de Belém (região das ilhas). Obteve-se a referida matéria-prima do rejeito da produção artesanal para a utilização da polpa de Buriti que seria destinada à extração de óleo.

A grande maioria dos ensaios experimentais realizou-se no Laboratório de Processos Ambientais (LPA), pertencente ao Laboratório de Engenharia Química (LEQ) do Instituto de Tecnologia (ITEC) da Universidade Federal do Pará (UFPA) mediante as etapas citadas a seguir. Executaram-se os ensaios de classificação granulométrica na Usina de Materiais (LEQ/ITEC/UFPA). Efetuaram-se as análises de metal, por espectrometria de absorção atômica, nos laboratórios da Divisão de Tecnologia de Ensaio da ELETRONORTE (Belém-Pa). Obteve-se a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do carvão ativado no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (LABMEV) da Faculdade de Geologia (FAGEO) do Instituto de Geociência (IG) da UFPA. Executou-se análise de picnometria a gás em laboratórios da Faculdade de Engenharia Química na Universidade de Campinas (FEQ-UNICAMP/SP). Realizaram-se ensaios de BET e porosimetria em laboratório no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR/SP).

Na primeira etapa, obteve-se a produção do carvão a partir do caroço de buriti que foi transformado termicamente em carvão ativado nas temperaturas de 800°C e 900°C. Em seguida, fizeram-se ensaios para a caracterização e desempenho do carvão na temperatura de ativação selecionada.

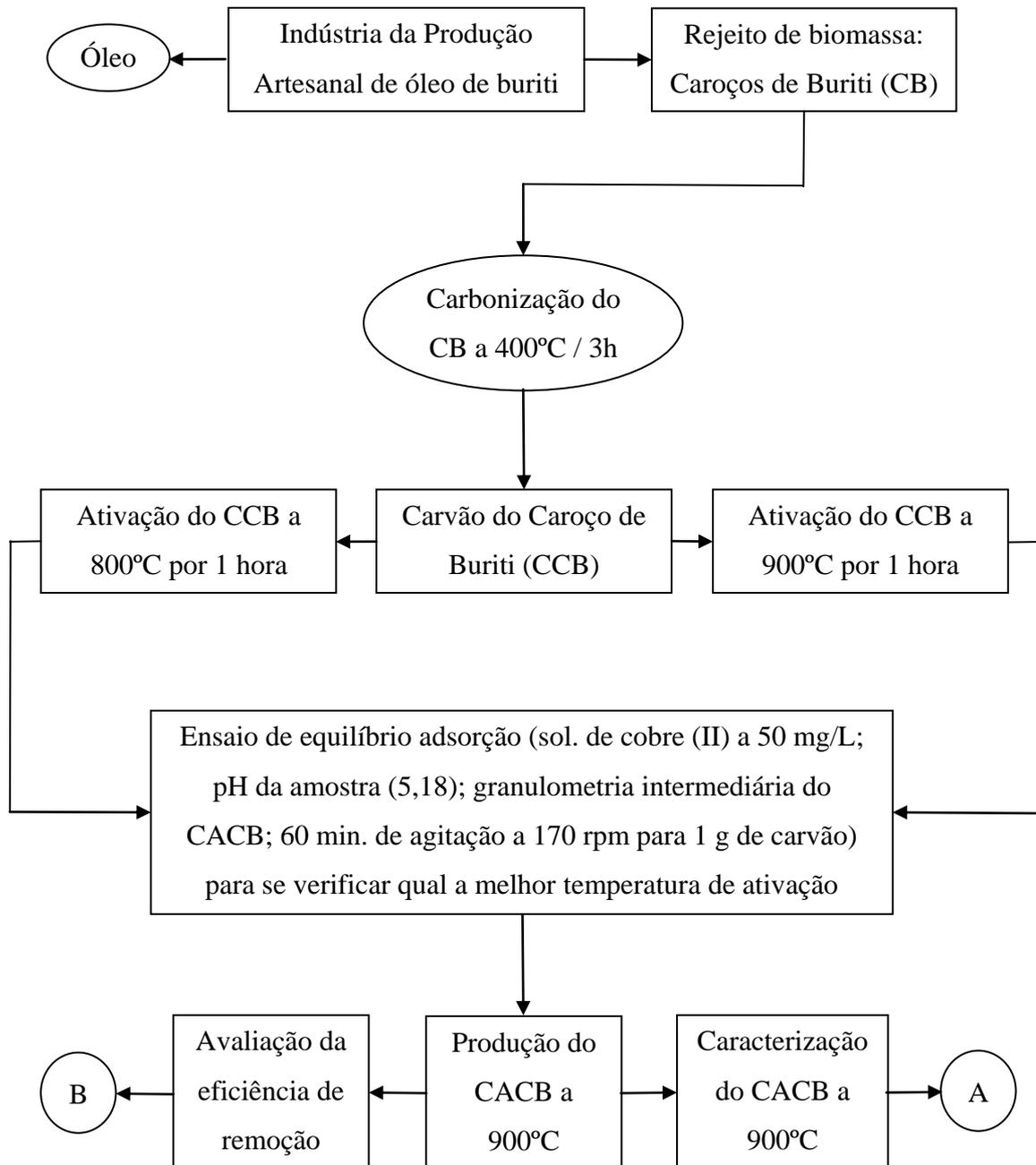
A segunda etapa desta pesquisa consistiu na preparação de solução estoque de sulfato de cobre penta hidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) a 1000 ppm, que posteriormente foi usada nos ensaios de adsorção.

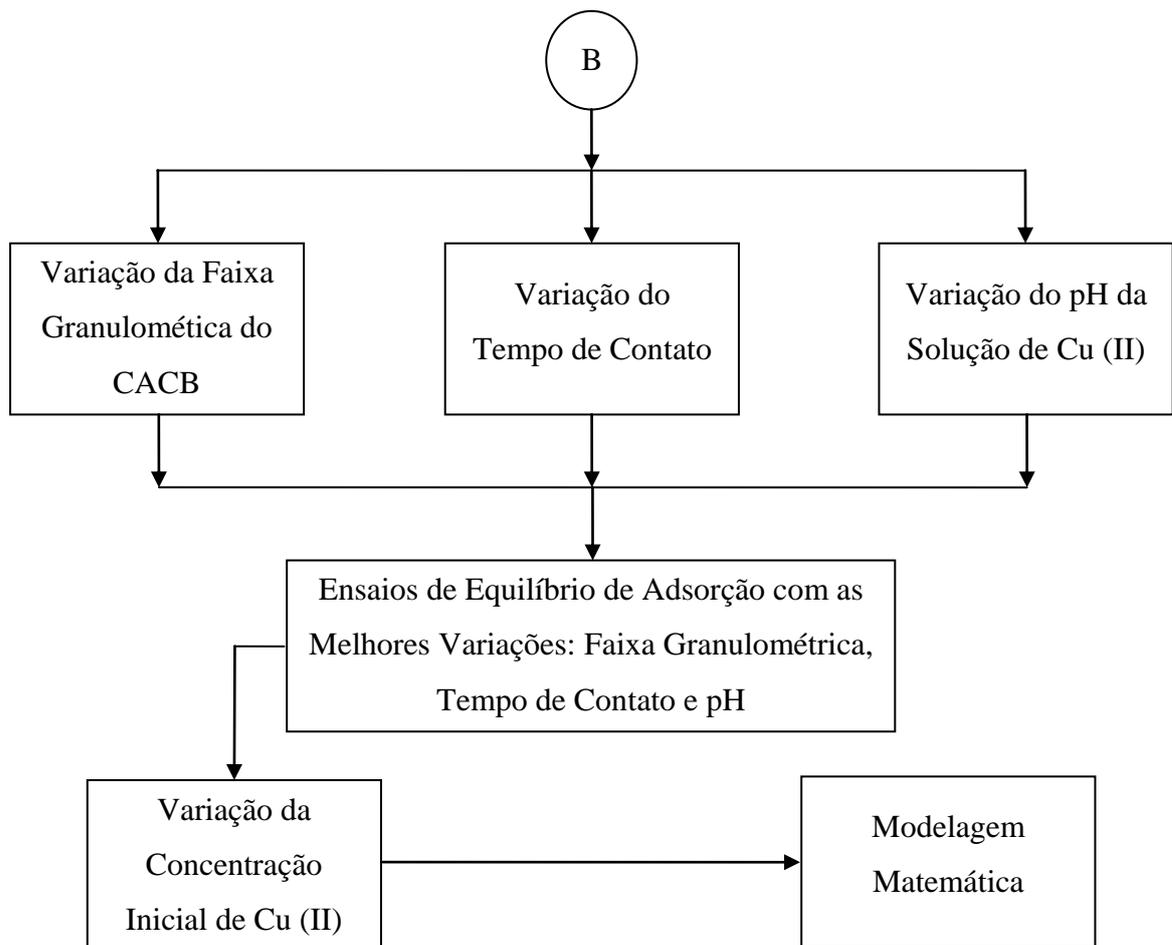
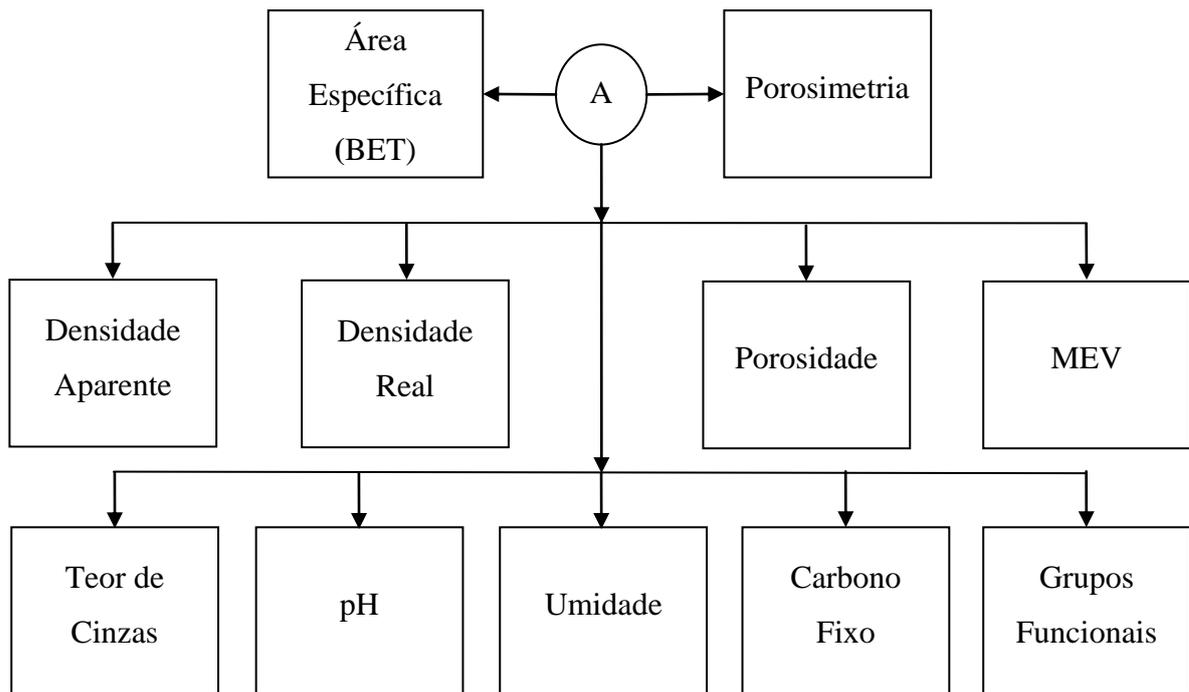
Na terceira etapa houve a caracterização do carvão ativado do caroço de buriti (CACB) de acordo com as normas técnicas citadas em cada subitem.

Na quarta e última etapa, efetuou-se o estudo de equilíbrio de adsorção e, a partir dos dados de equilíbrio, escolheu-se o melhor modelo matemático que se ajustou aos dados experimentais.

4.2 FLUXOGRAMA METODOLÓGICO

O fluxograma a seguir refere-se a todas as fases inerentes ao item Materiais e Métodos. As partes A e B, que são continuações deste fluxograma, estão na página seguinte.





4.3 PRODUÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

4.3.1 Carbonização do caroço de buriti

Para a obtenção do carvão de caroço de buriti (CCB) a 400°C, mediu-se a massa de dois cadinhos vazios (P_1), com média de 10,8 cm de altura e 11,8 cm de diâmetro externo (Foto 5) em balança semi-analítica da marca GEHAKA, modelo BG-4000, nº de série 604116. Adicionaram-se aos cadinhos caroços de buriti seco (P_2), com isso, obteve-se a massa de caroço de buriti seco (P_3) pela equação 4.10.

$$P_3 = P_2 - P_1 \text{ (g)} \quad (4.10)$$

Inseriram-se os cadinhos em uma MUFLA elétrica marca QUIMIS modelo Q 318M24, e elevou-se a temperatura a 400°C, requerendo um tempo médio de 25 minutos, com uma velocidade média de aquecimento de 17°C/minuto, até estabilização. Utilizou-se uma tampa cerâmica quadrada (Foto 6) em cada frasco, mostrada na foto 6, a qual se deixou um espaço de 1 mm em cada face para facilitar a saída dos voláteis. Efetuou-se a carbonização à temperatura de 400±1°C por um período de 3 horas, após esse tempo, efetuou-se um arrefecimento natural dos cadinhos por um período médio de 24 horas em dessecadores. Após o arrefecimento, aferiram-se as massas dos frascos cerâmicos contendo CCB (P_4) para a obtenção da massa de caroço de buriti carbonizado (P_5), do rendimento em carvão (RC) e do conteúdo de material volátil do carvão (MVC), de acordo com as equações 4.11, 4.12 e 4.13 (RAMOS, 2005).

$$P_5 = P_2 - P_4 \text{ (g)} \quad (4.11)$$

$$RC(\%) = \frac{P_5}{P_3} \times 100 \quad (4.12)$$

$$MVC(\%) = 100 - RC \quad (4.13)$$

4.3.2 Ativação do CCB a 800°C e 900°C

Após a etapa de carbonização, o cadinho 1 foi posto no mesmo forno mufla para ativação por um período de 1 hora a 800±1°C, requerendo um tempo médio de 57 minutos a uma velocidade de aquecimento de 17°C/minuto para estabilização. Repetiu-se o processo para o cadinho 2, elevando-se a temperatura para 900°C.

Foto 5 – Cadinho



Fonte: o próprio autor

Foto 6 – Tampa cerâmica



Fonte: o próprio autor

4.3.3 Ensaio de adsorção para o CACB a 800°C e a 900°C

Executou-se um ensaio preliminar para se decidir qual a melhor temperatura de ativação para os CACB's obtidos. O CACB escolhido foi, então, produzido e utilizado em ensaios posteriores.

Este ensaio preliminar consistiu em se fazer um teste de adsorção para ambas as temperaturas de ativação, mantendo-se constantes os seguintes parâmetros: concentração do adsorvato sulfato de cobre (II) (50 mg/L, obtido de uma solução estoque a 1000 ppm de sulfato cúprico, preparada do mesmo sal P.A. a 100%); concentração do adsorvente (0,1 g/L ou 1,0 g/100 ml de adsorvato, pesado em balança analítica modelo AB 204 da METTLER TOLEDO); efeito do tamanho das partículas ($0,595 < D < 1,19$ mm, classificados após 15 minutos de agitação em vibrador do tipo RO-TAP da PRODUTEST N° 404); pH (pH natural da solução, pH = 5,18, medido através do potenciômetro de bancada modelo pH 21 da HANNA); temperatura (temperatura ambiente, $T = 28^{\circ}\text{C}$, medida por um termômetro químico, com mercúrio) e o tempo de contato da solução de sulfato de cobre (II) com o adsorvente (60 minutos em uma mesa agitadora, modelo CERTOMAT[®]MO; B. BRAUN BIOTEC Internacional, a uma frequência de agitação de 150 rpm). ⁽⁶⁾

Para este ensaio as amostras de CACB foram previamente secadas por 1 hora em estufa de secagem e esterilização modelo 315 SE da FANEM.

Após agitação, as amostras foram filtradas em papel de filtro qualitativo (Frama), preservadas com ácido nítrico, P.A. a 65% da REAGEN e acondicionadas em frascos vítreos com tampa plástica para posterior análise em absorção atômica modelo SPECTRAA 50.

⁽⁶⁾ O ensaio foi realizado em triplicata para cada temperatura de ativação, devido haver reduzido número de amostras a serem analisadas em absorção atômica.

4.3.4 Produção de CACB a 900°C

Após os resultados dos ensaios de adsorção, escolheu-se o CACB a 900°C para ser produzido (a justificativa se encontra no item 5.2). Foram realizadas 10 corridas para a obtenção de CACB a 900°C no forno MUFLA. Cada corrida foi feita com a utilização de dois cadinhos. O CACB produzido será posteriormente caracterizado, assim como será utilizado nos ensaios de adsorção de uma solução de cobre (II). O rendimento médio em carvão ativado (RMCA) e o material volátil do carvão ativado (MVCA) foram obtidos através da equação (4.13) adaptada para o rendimento médio em carvão ativado.

A ativação do Carvão de Buriti (CB) foi realizada segundo as seguintes etapas: avaliação da massa em balança semi-analítica dos recipientes cerâmicos vazios (P_1) e dos recipientes cerâmicos com CB (P_2); elevação da temperatura a 400°C, requerendo um tempo médio de 25 minutos, com uma velocidade média de aquecimento de 17°C/minuto; 3 horas de carbonização a 400±1°C; elevação da temperatura a 900°C, requerendo um tempo médio de 57 minutos, com uma velocidade média de aquecimento de 17°C/minutos; 1 hora de ativação a 900±1°C; arrefecimento natural dos recipientes cerâmicos por um período médio de 24 horas e pesagem dos recipientes cerâmicos com CACB (P_3) (NUNES, FRANÇA e OLIVEIRA, 2009 e RAMOS, 2005).

O Rendimento em Carvão Ativo (RCA) foi calculado de acordo com a equação 4.14 (RAMOS, 2005).

$$RCA = \left(\frac{P_3 - P_1}{P_2 - P_1} \right) \times 100\% \quad (4.14)$$

O Rendimento Médio em Carvão Ativado (RMCA) foi calculado de acordo com a equação 4.15.

$$RMCA = \frac{\sum_{i=1}^n RCA(\%)}{n} \quad (4.15)$$

4.4 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

Após a produção de CACB, seguiu-se a caracterização de algumas de suas propriedades: área específica, porosimetria, densidade aparente, densidade real, porosidade em leito fixo, microscopia eletrônica de varredura, teor de cinzas, pH, umidade, carbono fixo e grupos funcionais de superfície ácida.

4.4.1 Área específica

Este ensaio tem por objetivo medir a área disponível para a realização da adsorção no carvão ativado. Baseado na teoria das multicamadas, o método mais empregado é o BET para determinar, a partir de uma isoterma de adsorção de um gás, o volume de gás adsorvido necessário para formar uma monocamada sobre a superfície do carvão ativado em análise (RAMOS, 2005). A análise foi feita em laboratórios do Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR/SP). A determinação da área superficial foi feita a partir da adsorção física de gás inerte (nitrogênio) no equipamento Micromeritics ASAP 2020 V3. 2 H na superfície da amostra de CACB.

4.4.2 Porosimetria

A distribuição de tamanho dos poros por intrusão de mercúrio visa à determinação da porosidade e tamanho de poros por intrusão de mercúrio através da aplicação de pressão. A análise foi feita em laboratórios do Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR/SP). O equipamento utilizado foi o Aminco, Modelo 5000 psi – USA. Pressão máxima: 5000 psi. Faixa de tamanho de poros: 0,035 a 100 microns (WEBB E ORR, 1997).

4.4.3 Densidade aparente ⁽⁷⁾

Quantidades de CACB foram pulverizadas com granulometria de 200 mesh ou 0,074 mm (PERRY, 1997) para entrar em consonância com a norma da ABNT NBR 9165 de 1985 (densidade real). Secou-se o CACB em estufa de secagem e esterilização a $150\pm 5^{\circ}\text{C}$ por três horas. Avaliou-se a massa de uma proveta graduada de 100 mL em balança semi-analítica (M_1) e adicionou-se à proveta o CACB. Agitou-se o CACB na proveta para melhor compactação das partículas do carvão. Aferiu-se a massa do conjunto proveta mais CACB (M_2). A razão da massa M_2 pelo volume ocupado em cm^3 indicou a densidade aparente (DA) em (g/cm^3) (ASTM D 2854 - 09). ⁽⁸⁾

4.4.4 Densidade real

A medida de massa específica absoluta, que representa a relação entre a massa das partículas e o volume que a estrutura sólida delas ocupa, excluindo-se os poros e os espaços

⁽⁷⁾ Densidade aparente referente a um leito de 100 mL de carvão ativado.

⁽⁸⁾ Resultados realizados em dez corridas, visando adaptação ao método da densidade real.

interpartículas, foi estimada por picnometria a gás hélio na FEQ-UNICAMP, utilizando o equipamento AccuPyc 1330, nº de série 2399, marca Micromeritics. O método se baseia em colocar-se uma massa de CACB conhecida em uma célula de volume conhecido e preencher a célula com um volume de gás hélio conhecido. Por diferença de volume, tem-se o volume da estrutura sólida. O resultado foi obtido a partir de dez medidas experimentais. O detalhamento do funcionamento de um picnômetro a gás pode ser obtido em Webb e Orr (1997).

4.4.5 Porosidade em leito fixo ⁽⁹⁾

Os resultados da densidade aparente (DA) e da densidade real (DR) do CACB foram utilizados para o cálculo da porosidade (P) de acordo com a equação 4.16 (ABNT. NBR 9165, 1985):

$$P(\%) = \left(1 - \frac{DA}{DR}\right) \times 100 \quad (4.16)$$

4.4.6 Microscopia eletrônica de varredura

O método da microscopia eletrônica de varredura (MEV) baseia-se na varredura da amostra por uma sonda eletrônica, produzida em uma coluna ótica. O sistema de deflexão do feixe desloca a sonda eletrônica sobre a amostra, mantendo uma sincronia de deflexão com feixe de raios catódicos, permitindo que exista uma correspondência entre o ponto da superfície da amostra varrida e a varredura sobre a tela do tubo de raios catódicos. Desta maneira ocorre a formação da imagem tridimensional (PENA, 2000). Os dados foram obtidos em microscópio eletrônico de varredura, modelo LEO-1430. As condições de análise para a imagem de elétrons secundários foram: corrente do feixe de elétrons (90 μ A), voltagem constante (10 kV), distância de trabalho (15–12 mm). As amostras foram preparadas com uma fina camada de ouro usando um metalizador Emitech K550.

4.4.7 Conteúdo de cinza total

Secou-se uma amostra de CACB a $150 \pm 5^\circ\text{C}$ por 3h em uma estufa de secagem e esterilização modelo 315SE da FANEM. Concomitantemente, calcinou-se um cadinho de porcelana a $650 \pm 25^\circ\text{C}$ por um período de 1h em um forno mufla micro processado, modelo Q318M24 da QUIMIS. Arrefeceram-se ambos em dessecadores à temperatura ambiente. Em seguida, mediu-se aproximadamente 0,1g da amostra de CACB seco no cadinho incinerado,

⁽⁹⁾ Porosidade referente ao leito de 100 mL de carvão ativado.

utilizando-se para isso uma balança analítica modelo AB204 da METTLER TOLEDO, e levou-se novamente ao forno mufla para calcinação a $650\pm 25^{\circ}\text{C}$ por um período de 3h em presença de oxigênio. Resfriou-se o cadinho em um dessecador à temperatura ambiente para posterior pesagem. A análise foi feita em duplicata e o Conteúdo de cinza total (CCT) do CACB, em %, é calculado de acordo com a equação 4.17 (ASTM D 2866-94).

$$\text{CCT}(\%) = \left[\frac{(D-B)}{(C-B)} \right] \times 100 \quad (10) \quad (4.17)$$

4.4.8 Efeitos do pH

Para esta análise, escolheu-se o CACB na faixa granulométrica entre as peneiras 28 mesh (0,595 mm) e 14 mesh (1,19 mm), (PERRY, 1997), devido à referida faixa granulométrica ser próxima a dos carvões granulométricos comerciais. Usou-se para isso, peneiras para análise granulométricas da BERTEL em um vibrador do tipo RO-TAP da PRODUTEST N° 404. Secou-se o CACB, a uma temperatura de $150\pm 5^{\circ}\text{C}$, em uma estufa de secagem e esterilização modelo 315SE da FANEM, por um período de 3h, de acordo com a norma ASTM D 2867-04. Aferiu-se $10\pm 0,01\text{g}$ de CACB, em balança analítica modelo AB204 da METTLER TOLEDO, após o resfriamento do carvão em dessecador, e pôs-se em contato com 100 mL de água destilada em um aparelho condensador de aquecimento-refluxo. Após $15\text{min}\pm 10\text{s}$, filtrou-se a amostra a vácuo em filtro qualitativo (Frama) e resfriou-se até $50\pm 5^{\circ}\text{C}$. Mediu-se, então, o pH do CACB a $50\pm 5^{\circ}\text{C}$ em um potenciômetro de bancada modelo pH 21 da HANNA (ASTM D 3838-05). A análise foi feita em duplicata (ASTM D 3838 – 05).

4.4.9 Umidade

Utilizou-se o método de teste padrão para carvão ativado mais largo que uma peneira 48 mesh (0,297 mm). Escolheu-se a faixa granulométrica entre as peneiras 28 e 14 mesh, (PERRY, 1997). Usou-se para isso, peneiras para análise granulométricas da BERTEL em um vibrador do tipo RO-TAP da PRODUTEST N° 404. Pesou-se 2g de CACB em balança analítica modelo AB204 da METTLER TOLEDO, e Colocou-se o conteúdo dentro de uma cápsula seca e tarada com tampa. Removeu-se a tampa e inseriu-se a cápsula e a tampa em uma estufa de secagem e esterilização modelo 315SE da FANEM a uma temperatura de

⁽¹⁰⁾ Onde (B) é o peso do cadinho (g); (C) é o peso do cadinho mais o peso da amostra original (g) e (D) é o peso do cadinho mais a amostra de produção de cinza após 3h de calcinação a $650\pm 25^{\circ}\text{C}$ (g).

150±5°C. Fechou-se o forno e secou-se até por um período de 3h. Abriu-se o forno e tampou-se a cápsula rapidamente. Resfriou-se em um dessecador à temperatura ambiente para posterior pesagem. A umidade do CACB foi determinada em triplicata pela equação 4.18 (ASTM D 2867-04).

$$\text{Umidade (\% em peso)} = \left[\frac{C-D}{C-B} \right] \times 100 \quad (11) \quad (4.18)$$

4.4.10 Carbono fixo

O quantitativo aproximado de carbono constituinte do carvão ativado após o processo de calcinação, considerando a umidade como existente no teor de material volatilizado, é determinado através dos valores obtidos no conteúdo de cinza total (CCT) e materiais voláteis do carvão ativado (MVCA), de acordo com a equação 4.19 (ABNT. NBR 8299, 1983).

$$\text{CF(\%)} = 100 - (\text{MVCA} + \text{CCT}) \quad (4.19)$$

4.4.11 Grupos funcionais de superfície ácida presentes no CACB

Os grupos funcionais de superfície ácida com oxigênio foram determinados de acordo com a metodologia de Boehm (BOEHM, 1994; BOEHM, 2002), onde 2,0 g de CACB foram postos em contato com 20 mL das seguintes soluções alcalinas: hidróxido de sódio NaOH 0,1 M (99% P.A. da VETEC), carbonato de sódio Na₂CO₃ 0,1 M (mínimo 99% P.A. da NUCLEAR) e hidrogeno carbonato de potássio KHCO₃ 0,1 M (99,7-100,5% P.A. da SYNTH). Os frascos com as soluções e o adsorvente CACB foram fechados e agitados em mesa agitadora, modelo CERTOMAT[®]MO da B. Brawn Biotec Internacional, por 24 h a uma frequência de 120 rpm. Após esse período, as soluções foram filtradas em filtro qualitativo (Frama). O filtrado foi titulado com ácido clorídrico HCl 0,1N (37% P.A. da MERCK). Os valores dos sítios ácidos foram determinados assumindo-se que o NaOH neutraliza grupos carboxílicos, lactonas e fenólicos; que o Na₂CO₃ neutraliza grupos carboxílicos e lactonas e que o KHCO₃ neutraliza somente grupos carboxílicos. A massa dos grupos funcionais de superfície ácida (MGFSA) é calculada pela equação 4.20 (SOUZA, 2008; ZHAO et al, 2005).

⁽¹¹⁾ Onde (B) é a massa da cápsula com tampa; (C) é a massa da cápsula com tampa mais a massa da amostra original e (D) é a massa da cápsula com tampa mais massa da amostra seca.

$$MGFSA = \frac{0,1 \times f \times (T_b - T) \times (50/20)}{W} \quad (12) \quad (4.20)$$

4.5 ENSAIOS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

4.5.1 Influência dos parâmetros físicos e físico-químicos na adsorção

Executaram-se ensaios preliminares para se observar qual seriam o melhor pH, o melhor tempo de contato adsorvente/adsorvato e a melhor faixa granulométrica para se efetuar o ensaio do equilíbrio de adsorção propriamente dito. Esses procedimentos foram observados em Nunes, França e Oliveira (2009).

4.5.1.1 Influência do diâmetro das partículas de CACB na adsorção de cobre (II)

Realizaram-se os ensaios em duplicata em uma mesa agitadora, variando-se os diâmetros de acordo com os seguintes intervalos ($D > 1,19$ mm); ($0,595 < D < 1,19$ mm) e ($D < 0,595$ mm). Obteve-se esta faixa granulométrica com o uso de peneiras para análise granulométricas. Mantiveram-se os seguintes parâmetros constantes: concentração do adsorvato (50 mg/L de solução de cobre (II)), pH inicial da solução (pH = 5,18), tempo de contato adsorvente/adsorvato ($t = 60$ minutos), frequência de agitação ($f = 150$ rpm) e concentração do adsorvente 1 g de CACB/100 mL de solução de cobre (II). Após o referido tempo as amostras foram filtradas, preservadas e armazenadas a baixa temperatura para posterior análise em absorção atômica.

4.5.1.2 Influência do tempo de contato adsorvente/adsorvato na adsorção de cobre (II)

Realizaram-se os ensaios em duplicata em uma mesa agitadora nos tempos de agitação de 15, 30, 60, 120, 180, 240 e 300 minutos. Mantiveram-se os seguintes parâmetros constantes: diâmetro do CACB ($0,595 < D < 1,19$ mm), concentração do adsorvato (50 mg/L de solução de cobre (II)), pH inicial da solução (pH = 5,18), frequência de agitação ($f = 150$ rpm) e concentração do adsorvente 1 g de CACB/100 mL de solução de cobre (II). Após o referido tempo, as amostras foram filtradas, preservadas e armazenadas a baixa temperatura para posterior análise em absorção atômica.

⁽¹²⁾ Onde (T_b) é o volume de HCl 0,1M consumido pela solução de NaOH 0,1 M para o experimento branco (mL); (T) é o volume de HCl 0,1 M consumido nas diferentes soluções filtradas após o tempo de contato com o CACB (mL); (W) é a massa de CACB utilizada (g) e (f) é a fatoração do HCl 0,1M.

4.5.1.3 Influência do pH na adsorção de cobre (II)

Realizaram-se os ensaios em duplicata em mesa, variando-se os pH's em 3,0; 4,01; 5,18, que é o pH natural da solução de cobre (II) e 6,0. Esses pH's foram obtidos pela adição de HCl 0,1M (37% P.A. MERCK) ou NaOH 0,1M (99% P.A. VETEC) e medidos em um potenciômetro de bancada modelo pH 21 da HANNA. Os resultados da adição de HCl ou NaOH são apresentados no apêndice A. Devido à precipitação do sulfato de cobre (II) como hidróxido de cobre (II) em pH ligeiramente acima de seis (ver anexo D), não se realizou estudo na faixa alcalina. Mantiveram-se os seguintes parâmetros constantes: diâmetro do CACB ($0,595 < D < 1,19$ mm), concentração do adsorvato (50 mg/L de solução de cobre (II)), tempo de contato adsorvente/adsorvato ($t = 60$ min.), frequência de agitação ($f = 150$ rpm) e concentração do adsorvente 1 g de CACB/100 mL de solução de cobre (II). Após o referido tempo, as amostras foram filtradas, preservadas e armazenadas a baixa temperatura para posterior análise em absorção atômica.

4.5.2 Equilíbrio de adsorção

Tendo-se conhecimento dos melhores resultados da influência dos parâmetros físicos e físico-químicos na adsorção, efetuou-se o ensaio de adsorção. O ensaio foi realizado em duplicata em mesa agitadora com as seguintes concentrações de sulfato de cobre (II): 5, 10, 30, 50, 100 e 200 mg/L (ou ppm). Estas concentrações foram obtidas da solução estoque a 1000 ppm do mesmo sal já previamente preparada. Utilizou-se o volume de 100 mL para cada concentração. Os parâmetros diâmetro do CACB ($0,595 < D < 1,19$ mm); tempo de contato (60 minutos); pH inicial da solução (pH = 5,18); frequência de agitação (150 rpm) e concentração do adsorvente (1 g/100 mL de solução) permaneceram constantes. Após o referido tempo, as amostras foram filtradas, preservadas e armazenadas a baixa temperatura para posterior análise em absorção atômica.

4.5.3 Ajuste aos modelos matemáticos de equilíbrio de adsorção

Os modelos matemáticos existentes mais utilizados para sistema sólido-líquido na produção de dados de equilíbrio são os modelos de Langmuir (equações 3.3 e 3.4) e Freundlich (equações 3.5 e 3.6). Por essa razão eles foram testados no estudo da adsorção de uma solução de cobre (II). Executou-se uma regressão não linear no software Microcal Origin Pro 7.0 para avaliar o melhor modelo de equilíbrio.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos nas etapas de produção de CCB, da ativação e caracterização do CACB e do estudo da adsorção de uma solução de cobre (II) em CACB, de acordo com as metodologias citadas no capítulo anterior. Além disso, serão apresentadas as discussões desses resultados.

5.1 CARBONIZAÇÃO DO CAROÇO DE BURITI

A Tabela 1 mostra o valor médio do rendimento em carvão (RC) e do material volátil do carvão (MVC) para o carvão do caroço de buriti (CCB), carbonizado a 400°C, de acordo com cálculos efetuados pelas equações (3.10), (3.11) e (3.12), realizado em dois cadinhos.

Tabela 1 – RC e MVC para o CCB ⁽¹³⁾

Frascos	P ₁ (g)	P ₂ (g)	P ₃ (g)	P ₄ (g)	P ₅ (g)	RC (%)	MVC (%)
01	540,83	735,26	194,43	596,16	139,10	71,54	28,46
02	576,49	756,25	179,76	622,37	133,88	74,48	25,52
					Média	73,01	26,99
					Desvio	2,0789	2,0789

Estes resultados, quando comparados com os resultados de Ramos (2005) que trabalhou com caroço de açaí carbonizado na mesma temperatura (400°C), mostram que o (RC) para o caroço de buriti é maior que o do caroço de açaí (45,33%). E que o (MVC) para o caroço de buriti é menor que o caroço de açaí (54,67%), ver Anexo E. Isso significa que, para a mesma temperatura de carbonização, retiram-se mais materiais voláteis do caroço de açaí que do caroço de buriti, significando então dizer, que o CCB é mais reativo que o carvão do caroço de açaí por possuir maior conteúdo de carbono (DI BERNARDO E DANTAS, 2005).

5.2 ENSAIO DE ADSORÇÃO PARA O CACB A 800°C E A 900°C

A Tabela 2 mostra os resultados, em triplicata ⁽¹⁴⁾, obtidos da absorção atômica em termos de média da concentração final e percentagem de redução para o cobre (II).

⁽¹³⁾ Peso dos frascos cerâmicos (P₁), peso dos frascos cerâmicos com caroços de buriti seco (P₂); peso de caroço de buriti seco (P₃); peso dos frascos cerâmicos contendo CCB após o arrefecimento (P₄); peso de caroço de buriti carbonizado (P₅).

⁽¹⁴⁾ Resolveu-se fazer em triplicata devido ao número reduzido de amostras na mesa agitadora.

Tabela 2 – Média da concentração final e percentagem de redução para o íon cobre (II) ⁽¹⁵⁾

Temperatura de ativação (°C)	C _i (mg/L)	C _f (mg/L) Amostra 1	C _f (mg/L) Amostra 2	C _f (mg/L) Amostra 3	Média da C _f (mg/L)	Desvio (mg/L)	% de Redução
800	50	2,7118	1,6746	1,2255	1,8706	0,7613	96,26
900	50	1,3678	1,3015	1,3012	1,3235	0,0384	97,35

Analisando-se os resultados da Tabela 2, observa-se que tanto a temperatura de 800°C como a de 900°C possuem elevada percentagem de redução. Logo, poder-se-ia escolher a temperatura de 800°C para ser usada como padrão de produção do CACB para se evitar gastos de energia. Contudo, como os resultados das amostras para a temperatura de 800°C mostraram-se mais variáveis, então, resolveu-se utilizar a temperatura de 900°C como base para a produção do CACB.

5.3 PRODUÇÃO DE CACB A 900°C

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos para o rendimento médio em carvão ativado (RMCA) e do material volátil do carvão ativado (MVCA) referente à produção do CACB de acordo com a equação (3.13) e das equações (3.14) e (3.15).

Tabela 3 – RMCA e MVCA do CACB a 900°C ⁽¹⁶⁾

Recipiente 1	P ₁ (g)	P ₂ (g)	P ₃ (g)	P ₂ -P ₁ (g)	P ₃ -P ₁ (g)	RCA (%)
1ª corrida	554,74	876,92	624,30	322,18	69,56	21,59
2ª corrida	550,25	867,51	618,36	317,26	68,11	21,46
3ª corrida	549,96	857,11	619,49	307,15	69,53	22,64
4ª corrida	549,93	855,27	615,69	305,34	65,76	21,54
5ª corrida	550,89	871,83	626,52	320,94	75,63	23,57
6ª corrida	550,56	857,44	616,92	323,88	66,36	20,49
7ª corrida	551,16	873,31	621,65	322,15	70,49	21,88
8ª corrida	552,11	874,48	627,42	322,37	75,31	23,36
9ª corrida	551,83	873,42	631,20	321,59	79,37	24,68
10ª corrida	552,20	887,78	629,38	335,58	77,18	23,00

⁽¹⁵⁾ Onde (C_i) é a concentração inicial e (C_f) é a concentração final.

⁽¹⁶⁾ Onde (P₁) é o peso do recipiente; (P₂) é o peso do recipiente com o caroço de buriti (CB); (P₃) é o peso do recipiente com (CB) após ativação e arrefecimento; (P₂ - P₁) é o peso do (CB) e (P₃ - P₁) é o peso do CACB a 900°C.

Continuação da Tabela 3

Recipiente 2	P ₁ (g)	P ₂ (g)	P ₃ (g)	P ₂ -P ₁ (g)	P ₃ -P ₁ (g)	RCA(%)
1ª corrida	532,02	838,83	600,39	306,81	68,37	22,28
2ª corrida	534,90	855,10	602,70	320,20	67,80	21,17
3ª corrida	529,45	854,90	599,83	325,45	70,38	21,63
4ª corrida	529,48	842,44	599,76	312,96	70,28	22,46
5ª corrida	529,73	827,52	595,67	297,79	65,94	22,14
6ª corrida	530,27	847,01	602,39	316,74	72,12	22,77
7ª corrida	529,86	837,17	600,76	307,31	70,90	23,07
8ª corrida	530,66	843,03	599,52	312,37	68,86	22,04
9ª corrida	531,09	857,64	607,20	326,55	76,11	23,31
10ª corrida	531,65	841,74	597,94	310,07	66,29	21,38
RMCA total						22,32±0,0937
MVCA total (%)						77,68±0,9937

Estes resultados, quando comparados com os resultados de Ramos (2005) que trabalhou com caroço de açaí ativado na temperatura de 950°C, mostram que os valores de (RMCA) e (MVCA) para o caroço de buriti, ativado a 900°C por um tempo de 1 hora, são relativamente idênticos aos do caroço de açaí para os tempos de ativação de 60 e 120 minutos a 950°C (23,93% e 22,07% respectivamente) e (76,07% e 77,93% respectivamente), ver Anexo E.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

5.4.1 Área específica

O resultado da área específica (AE) do CACB a 900°C está exposto na Tabela 4.

Tabela 4 – AE do CACB a 900°C

Área específica (m ² /g)
26,3633

De acordo com Yang (2003) os carvões ativados possuem maiores áreas superficiais quando são ativados quimicamente.

A capacidade de adsorção de um carvão ativado pode ser influenciada pela característica do adsorbato e da natureza de sua superfície, que por sua vez, está associada ao processo de ativação e à característica da matéria prima. A tendência natural é que os carvões ativados de elevada área específica possuam maior capacidade adsortiva (RAMOS, 2005).

O resultado da área específica encontrado para o CACB a 900°C foi muito baixo quando comparado com Ramos (2005). Isso é devido à técnica utilizada que foi a de ativação

térmica, valendo-se apenas da temperatura de ativação a que o carvão foi submetido. Além disso, a ativação térmica deve ser feita em uma atmosfera com gás inerte, o que não foi possível, pois o forno utilizado é simples. Os padrões convencionais propõem uma fase de carbonização seguida do processo de ativação térmica (física) e química.

5.4.2 Porosimetria

Os resultados da Porosimetria do CACB a 900°C estão indicados na Tabela 5.

Tabela 5 – Porosimetria do CACB a 900°C

Mercúrio retido (cm ³ /Hg)	Volume de mercúrio penetrado (cm ³ /Hg)	Diâmetro médio dos poros (µm)	80% dos poros entre (µm)	Porosidade (%)
0,009	0,019	2,24	0,83-7,29	53,74

Observa-se que 80% dos poros apresentam um diâmetro médio entre 830nm e 7.290nm, o que revela, de acordo com o Quadro 5 (item 3.6.5.2), que os poros são classificados como macro poros, indicando que seriam considerados sem importância para o processo de adsorção.

Entretanto, os resultados das eficiências de remoção (Tabelas 2, 14, 15, 16 e 17) indicam uma eficiência bastante elevada. Isso pode ser explicado devido à elevada concentração de grupos carboxílicos na superfície do CACB quando o pH de trabalho for estabelecido na faixa ácida (pH natural da amostra de 5,18), favorecendo a protonação desses grupos (SOUZA, 2008). Além disso, o pH do carvão (pH = 10,70, item 5.4.8) favorece o processo adsorptivo por estar acima de 10 (DI BERNARDO E DANTAS, 2005).

5.4.3 Densidade aparente

Os resultados obtidos para a densidade aparente (DA) para o CACB a 900°C estão inseridos na Tabela 6.

Tabela 6 – DA do CACB a 900°C ⁽¹⁷⁾

Proveta (100 mL)	M ₁ (g)	M ₂ (g)	M ₂ - M ₁ = M ₃ (g)	DA = $\frac{M_3}{100}$ (g/cm ³)
P ₁	76,28	158,96	82,68	0,8268
P ₂	75,76	157,93	82,17	0,8217
P ₃	75,31	156,47	81,16	0,8116

⁽¹⁷⁾ Onde (M₁) é a massa da proveta; (M₂) é a massa da proveta com CACB e (M₃) a massa de CACB.

Continuação da Tabela 6

Proveta (100 mL)	M ₁ (g)	M ₂ (g)	M ₂ - M ₁ = M ₃ (g)	DA = $\frac{M_3}{100}$ (g/cm ³)
P ₄	74,30	155,97	81,67	0,8167
P ₅	74,92	156,67	81,75	0,8175
P ₆	74,16	155,62	81,46	0,8146
P ₇	75,10	155,78	80,68	0,8068
P ₈	74,38	155,30	80,92	0,8092
P ₉	75,71	157,53	81,82	0,8182
P ₁₀	77,14	159,78	82,64	0,8264
Média				0,8170
Desvio				0,0067

O resultado médio da densidade aparente (DA), quando comparado com os resultados de Ramos (2005), mostra que a (DA) para o caroço de buriti, ativado a 900°C por um tempo de 1 hora, é maior que a do caroço de açaí (0,4575 g/cm³), ver Anexo E. Pode-se dizer, então, que o CACB possui maior massa por 100 unidades de volume (cm³) que o caroço de açaí. Segundo DI Bernardo e Dantas (2005) a (DA) do carvão ativado aumenta com o aumento da temperatura de ativação, esperando-se (DA) > 0,7 para temperaturas acima de 800°C.

5.4.4 Densidade real

Os resultados obtidos para a densidade real (DR) para o CACB a 900°C pela picnometria a gás hélio são mostrados na Tabela 7, onde a massa da amostra foi de 4,1103 g e o volume da célula de 11,9494 cm³ sendo a temperatura de trabalho de 28,6°C.

Tabela 7 – DR do CACB a 900°C

Corrida	Volume (V) (cm ₃)	Desvio (cm ³)	DR (g/cm ³)	Desvio (g/cm ³)
01	2,3318	-0,0044	1,7627	0,0033
02	2,3334	-0,0028	1,7615	0,0021
03	2,3382	0,0020	1,7579	-0,0015
04	2,3287	-0,0074	1,7650	0,0056
05	2,3347	-0,0015	1,7605	0,0011
06	2,3459	0,0097	1,7521	-0,0073
07	2,3377	0,0015	1,7583	-0,0011
08	2,3339	-0,0023	1,7611	0,0017
09	2,3378	0,0016	1,7582	-0,0012
10	2,3398	0,0036	1,7567	-0,0027
DR média =			1,7594	0,0036

O resultado médio da densidade real (DR), quando comparado com os resultados de Ramos (2005), mostra que a (DR) para o caroço de buriti, ativado a 900°C por um tempo de 1 hora, é maior que os do caroço de açaí (1,580g/cm³), ver Anexo E. Pode-se dizer, então, que o CACB possui maior massa por uma unidade de volume (cm³) que o caroço de açaí. Essa maior (DR) revela que o CACB é mais reativo que o carvão ativado do caroço de açaí por possuir maior conteúdo de carbono (DI BERNARDO E DANTAS, 2005).

5.4.5 Porosidade em leito fixo

O resultado obtido para a porosidade (P), em um leito fixo de 100cm³, para o CACB a 900°C é mostrado na Tabela 8, o qual foi obtido de acordo com a equação (3.16).

Tabela 8 – Porosidade do CACB a 900°C

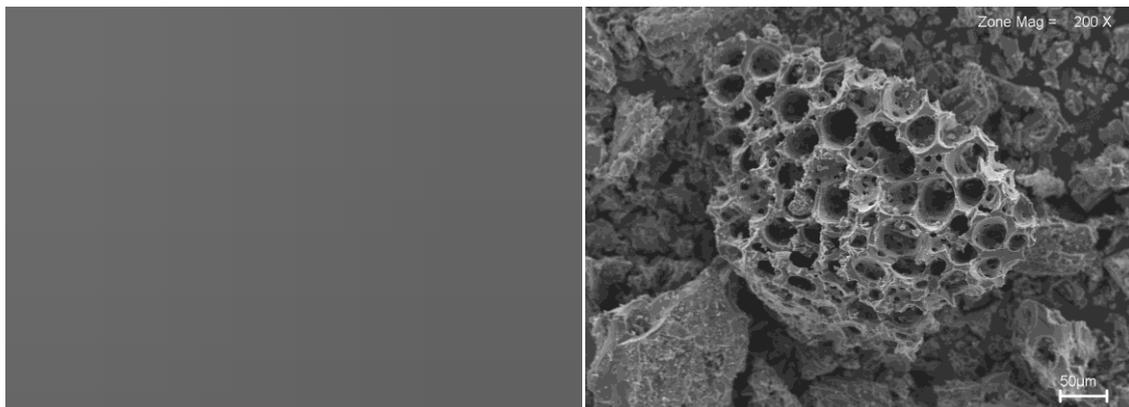
DA (g/cm ³)	DR (g/cm ³)	P (%)	Desvio (%)
0,8170	1,7594	53,56	0,3791

O resultado da porosidade (P), quando comparados com os resultados de Ramos (2005), mostra que a (P) do CACB é menor que as do caroço de açaí (72,53%), ver Anexo E. Pode-se dizer, então, que isso é devido ao fato de o CACB ser mais denso que o caroço de açaí. Igualmente, pode-se relatar que o caroço de açaí possui uma maior quantidade de poros, em um leito fixo, que o CACB.

5.4.6 Microscopia eletrônica de varredura

A Foto 7 ilustra o resultado da microscopia eletrônica de varredura (MEV) do CACB ativado a 900°C por 1 hora.

Foto 7 – MEV da amostra do CACB a 900°C



As fotos comprovam uma estrutura porosa com conseqüente elevação da área superficial do CACB. Contudo, os resultados da porosimetria (item 5.4.2), indicam que esses poros são classificados como macro poros o que poderia ser considerado sem importância para o processo de adsorção. No entanto, a elevada concentração de grupos carboxílicos na superfície do CACB quando o pH de trabalho for estabelecido na faixa ácida (pH natural da amostra de 5,18), favorece a protonação desses grupos, beneficiando o processo adsortivo (SOUZA, 2008).

5.4.7 Conteúdo de Cinza Total

Os resultados obtidos para o conteúdo de cinza total (CCT) para o CACB a 900°C são mostrado na Tabela 9, os quais foram obtidos de acordo com a equação (3.17).

Tabela 9 – CCT do CACB a 900°C ⁽¹⁸⁾

Cadinhos	B (g)	C (g)	D (g)	CCT (%)
01	24,6320	24,7392	24,6416	8,955
02	24,6315	24,7337	24,6396	7,926
03	24,6317	24,7345	24,6403	8,366
			Média	8,416
			Desvio	0,5163

Este resultado médio, quando comparado com os resultados de Ramos (2005), indica que o (CCT) para o CACB, é maior que o do caroço de açaí (3,82%), ver Anexo E. Logo o CACB pode possuir um provável teor de sílica contaminante. Todavia, pode-se dizer que o (CCT) para o CACB é relativamente baixo, pois o resultado ficou abaixo de 10%.

5.4.8 Efeitos do pH

Os resultados obtidos para o pH do CACB a 900°C são mostrado na Tabela 10.

Tabela 10 – pH do CACB a 900°C

Amostra	pH	Característica do carvão
01	10,75	
02	10,65	
Média	10,70	Alcalino
Desvio	0,0707	

⁽¹⁸⁾ Onde (B) é o peso do cadinho; (C) é o peso do cadinho mais o peso da amostra original e (D) é o peso do cadinho mais a amostra de produção de cinza após 3h de calcinação a 650±25°C.

Segundo DI Bernardo e Dantas (2005), o pH deve estar abaixo de 4 ou acima de 10 para que o carvão adsorva muitos elementos por se tratar de um ácido de Lewis.

O resultado médio obtido, quando comparado com os resultados de Ramos (2005), revela que o pH para o CACB, é maior que os do caroço de açaí (8,87), ver Anexo E. Logo, como o pH do CACB está acima de 10, espera-se um maior rendimento adsorptivo.

5.4.9 Umidade

Os resultados obtidos para a umidade do CACB a 900°C são mostrados na Tabela 11, os quais foram obtidos de acordo com a equação (3.18).

Tabela 11 – Umidade do CACB a 900°C ⁽¹⁹⁾

Capsulas	B (g)	C (g)	D (g)	Umidade (%)
01	39,6975	40,5037	40,4754	3,51
02	39,7032	40,8836	40,8372	3,93
			Média	3,72
			Desvio	0,2970

O resultado médio obtido, quando comparado com os resultados de Ramos (2005), aponta que a umidade do CACB, é menor que as do caroço de açaí (10,74%). Porém o conteúdo de umidade de carvão ativado é frequentemente requerido somente para se definir e se expressar suas propriedades em relação ao peso líquido do carvão. Em seu trabalho, Ramos (2005) concluiu que a temperatura de ativação influencia no teor de umidade do carvão ativo como verificado no Anexo E.

5.4.10 Carbono fixo

O resultado obtido para carbono fixo (CF) do CACB a 900°C é revelado na Tabela 12. O resultado foi obtido de acordo com a equação (3.19).

Tabela 12 – CF do CACB a 900°C ⁽²⁰⁾

MVCA (%)	CCT (%)	CF (%)	Desvio
77,68	8,416	13,904	0,9937

⁽¹⁹⁾ Onde (B) é a massa da cápsula com tampa; (C) é a massa da cápsula com tampa mais a massa da amostra original e (D) é a massa da cápsula com tampa mais massa da amostra seca.

⁽²⁰⁾ Onde (MVCA) é o material volátil do carvão ativado e (CCT) é o conteúdo de cinza total.

O resultado obtido, quando comparado com os resultados de Ramos (2005), demonstra que o (CF) para o CACB, é menor que os valores encontrados para o caroço de açaí (20,11%), ver Anexo E. Essa diferença pode ser devido ao CACB possuir um provável teor de sílica como contaminante.

5.4.11 Grupos funcionais de superfície ácida presentes no CACB

Os resultados obtidos para a titulação de Boehm do CACB a 900°C são mostrados na Tabela 13. Os resultados foram obtidos de acordo com a equação (3.20).

Tabela 13 – Resultados da titulação de Boehm ⁽²¹⁾

Grupos funcionais	MGFSA (mmol/g)	MGFSA (%)	Desvio (mmol/g)
– COOH	1,9962	66,51	0,0090
– COOR	0,5421	18,06	0,0221
– OH	0,4630	15,43	0,0266

No CACB, os grupos carboxílicos são encontrados em maior quantidade (1,9962 mmol/g de CACB), em comparação com os grupos hidroxil fenólicos e grupos lactonas. Estes dois últimos grupos são considerados relativamente fracos e se dissociam em valores de pH mais elevados que os grupos carboxílicos.

Os grupos carboxílicos, quando presentes em concentrações elevadas, melhoram o processo de adsorção, principalmente se o pH de trabalho estiver situado na faixa ácida (faixa escolhida para a cinética de adsorção) favorecendo a protonação destes grupos (SOUZA, 2008).

5.5 ENSAIOS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

5.5.1 Influência do diâmetro das partículas de CACB na adsorção de cobre (II)

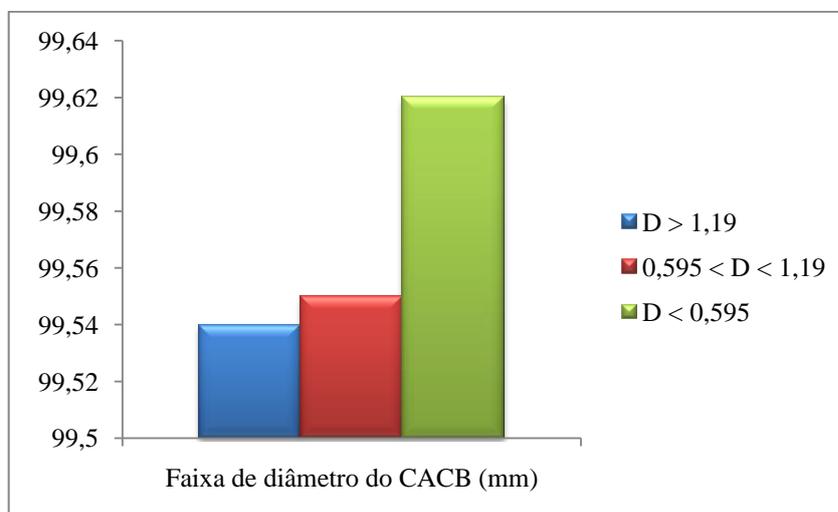
Os resultados obtidos para a influência do diâmetro das partículas do CACB a 900°C na adsorção de cobre (II) são mostrados na Tabela 14 e no Gráfico 1. Os valores de (C_e) foram obtidos de acordo com a equação (3.2).

⁽²¹⁾ Onde (MGFSA) é a massa dos grupos funcionais de superfície ácida.

Tabela 14 – Influência do diâmetro das partículas de CACB na adsorção de cobre (II) ⁽²²⁾

Diâmetro do CACB (mm)	Amostra	C _e (mg/L)	C _M (mg/L)	Desvio (mg/L)	q _e (mg/g)	Eficiência de remoção (%)
D > 1,19	A	0,167	0,229	0,0877	4,9771	99,54
D > 1,19	B	0,291				
0,595 < D < 1,19	A	0,208	0,223	0,2121	4,9777	99,55
0,595 < D < 1,19	B	0,238				
D < 0,595	A	0,202	0,188	0,0198	4,9812	99,62
D < 0,595	B	0,174				

Gráfico 1 – Eficiência de remoção para a variação do diâmetro das partículas de CACB (%)



Percebe-se que as eficiências de remoção para as três faixas granulométricas são bastante elevadas e bem próximas umas das outras. A eficiência de remoção de cobre (II) aumentou com o decréscimo da faixa granulométrica das partículas, devido ao correspondente aumento da área superficial e melhor acessibilidade aos poros (NUNES, FRANÇA E OLIVEIRA, 2009).

Segundo Nunes, França e Oliveira (2009) a quebra das partículas grandes em unidades menores pode também abrir minúsculos canais fechados (ver esquema 5, item 3.6.5.2), o qual pode tornar-se viável para a adsorção. Como a cominuição do CACB fora feita manualmente e, após a classificação nas faixas granulométricas observadas, a maior quantidade obtida concentrava-se na faixa intermediária (0,595 < D < 1,19 mm), e como as eficiências estão

⁽²²⁾ (C_e) é a concentração final do adsorvato ou a concentração no equilíbrio; (q_e) é a massa do adsorvato adsorvida por unidade de massa do adsorvente e (C_M) é a média de (C_e).

bastante próximas, escolheu-se a faixa intermediária supracitada como base para o ensaio de equilíbrio de adsorção, além disso, a faixa granulométrica escolhida assemelha-se com a dos carvões comerciais.

5.5.2 Influência do tempo de contato adsorvente/adsorvato na adsorção de cobre (II)

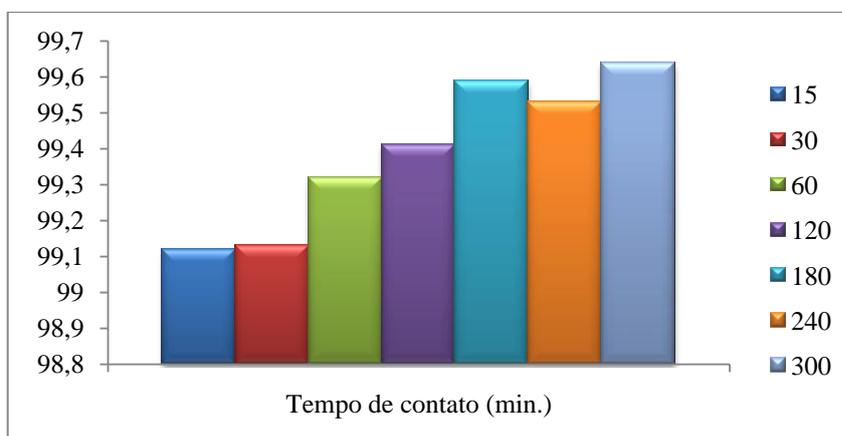
Os resultados obtidos para a influência do tempo de contato adsorvente/adsorvato do CACB a 900°C na adsorção de cobre (II) são mostrados na Tabela 15 e Gráfico 2. Os valores de (C_e) foram obtidos de acordo com a equação (3.2).

Tabela 15 – Influência do tempo de contato adsorvente/adsorvato na adsorção de cobre (II)

t (min.)	Amostra	C_e (mg/L)	C_M (mg/L)	Desvio (mg/L)	q_e (mg/g)	Eficiência de remoção (%)
15	A	0,357				
15	B	0,438	0,438 ^(*)	0,0572	4,9562	99,12
30	A	0,463				
30	B	0,412	0,4375	0,0361	4,9563	99,13
60	A	0,366				
60	B	0,310	0,3380	0,0396	4,9662	99,32
120	A	0,304				
120	B	0,290	0,2970	0,0099	4,9703	99,41
180	A	0,209				
180	B	0,204	0,2065	0,0035	4,9794	99,59
240	A	0,248				
240	B	0,224	0,2360	0,0170	4,9764	99,53
300	A	0,127				
300	B	0,237	0,1820	0,0778	4,9818	99,64

(*) Considerou-se apenas o segundo valor (B).

Gráfico 2 – Eficiência de remoção para a variação do tempo de contato (%)



Percebe-se que as eficiências de remoção para os sete tempos de agitação (tempo de contato) são bastante elevadas e bem próximas umas das outras.

A eficiência de remoção de cobre (II) aumentou com o aumento do tempo de contato adsorvente/adsorvato, devido haver maior eficiência nas etapas de transporte de massa do processo de adsorção ao longo do tempo.

Devido às eficiências de remoção serem bastante próximas, escolheu-se o tempo de agitação de 60 minutos para o ensaio de equilíbrio de adsorção, pois não se justificaria um maior consumo de energia para o processo realizado no período de 300 minutos.

Descartou-se a amostra (A) para o tempo de 15 minutos por ela apresentar possível erro experimental e/ou erro operacional do equipamento de absorção atômica. Observou-se também o mesmo problema para as amostras (A) e (B) no tempo de contato de 240 minutos.

5.5.3 Influência do pH na adsorção de cobre (II)

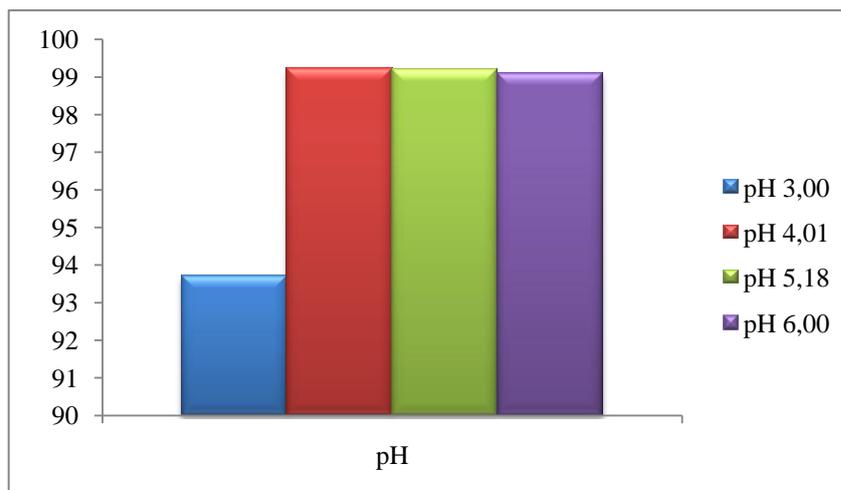
Os resultados obtidos para a influência do pH da solução inicial na adsorção de cobre (II) em CACB a 900°C são mostrados na Tabela 16 e Gráfico 3.

Os valores de (C_e) foram obtidos de acordo com a equação (3.2).

Tabela 16 – Influência do pH na adsorção de cobre (II)

pH	Amostra	C_e (mg/L)	C_M (mg/L)	Desvio (mg/L)	q_e (mg/g)	Eficiência de remoção (%)
3,00	A	3,115	3,1460	0,0438	4,6854	93,71
3,00	B	3,177				
4,01	A	0,307	0,3795	0,1025	4,9621	99,24
4,01	B	0,452				
5,18	A	0,380	0,3950	0,0212	4,9605	99,21
5,18	B	0,410				
6,00	A	0,392	0,4485	0,0799	4,9552	99,10
6,00	B	0,505				

Gráfico 3 – Eficiência de remoção para a variação do pH (%)



Percebe-se que as eficiências de remoção para os valores de pH inicial da amostra (de 3,00 a 6,00) são bastante elevados. Contudo a amostra a pH 3,00 teve um rendimento menor quando comparada às demais.

Discutiu-se no item (5.4.10) que a maior quantidade de grupos carboxílicos presentes na superfície do CACB melhora o processo de adsorção se o pH de trabalho estiver situado na faixa ácida (SOUZA, 2008).

Nunes, França e Oliveira (2009) estudaram a variação do pH inicial da solução na adsorção do azul de metileno em carvão ativado de grãos de café. Eles observaram que o pH inicial da solução não apresenta um efeito significativo na capacidade de adsorção. Então escolheram o pH natural da solução para o ensaio de equilíbrio de adsorção.

Ante as observações supracitadas, utilizou-se o pH 5,18 (pH natural da solução de cobre (II)) para o ensaio de equilíbrio de adsorção.

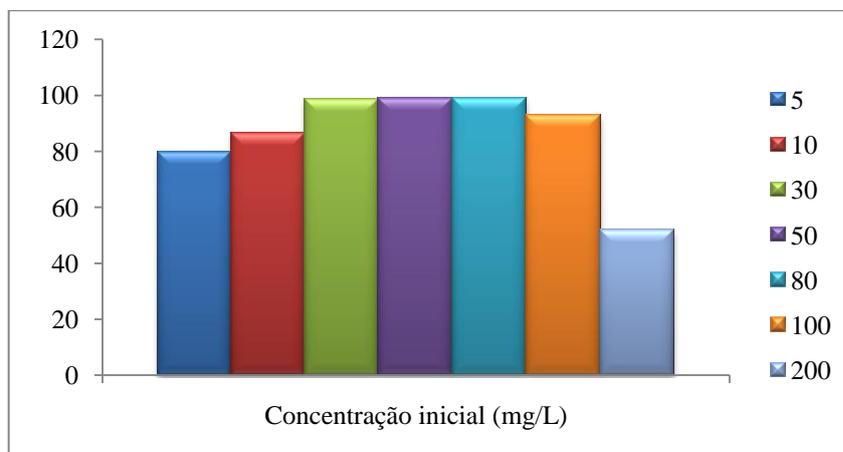
5.5.4 Equilíbrio de adsorção

5.5.4.1 Influência da concentração inicial de cobre (II) na adsorção de cobre (II)

Os resultados obtidos para a influência da concentração inicial da solução de sulfato de cobre (II) (C_0) na adsorção deste em CACB a 900°C são mostrados na Tabela 17 e Gráfico 4. Os valores de (C_e) foram obtidos de acordo com a equação (3.2). Estes resultados foram adquiridos para o pH escolhido (pH = 5,18), para a faixa granulométrica escolhida ($0,595 < D < 1,19$ mm) e para o tempo de agitação selecionado de 60 minutos.

Tabela 17 – Influência de C_0 na adsorção de cobre (II)

C_0 (mg/L)	Amostra	C_e (mg/L)	C_M (mg/L)	Desvio (mg/L)	q_e (mg/g)	Eficiência de remoção (%)
5	A	1,665	1,0145	0,9200	0,3986	79,71
5	B	0,364				
10	A	1,367	1,3310	0,0509	0,8669	86,69
10	B	1,295				
30	A	0,410	0,4115	0,0021	2,9589	98,63
30	B	0,413				
50	A	0,371	0,3685	0,0035	4,9632	99,26
50	B	0,366				
80	A	0,608	0,5930	0,0212	7,9407	99,26
80	B	0,578				
100	A	7,657	6,9410	1,0126	9,3059	93,06
100	B	6,225				
200	A	93,988	96,351	3,3411	10,365	51,82
200	B	98,713				

Gráfico 4 – Eficiência de remoção para a variação de C_0 (%)

Observou-se que a eficiência de remoção de cobre (II) apresentou um máximo para as concentrações de 50 e 80 mg/L, indicando que a concentração de sulfato de cobre (II) de 50 mg/L selecionada para os ensaios anteriores foi a ideal.

Nota-se que para concentrações mais baixas de cobre (II), tais como 5 mg/L e 10 mg/L, as eficiências de remoção ficaram abaixo de 90%. Isso se deve ao fato de se ter menores gradientes de concentração, acarretando em um menor fluxo de transferência de massa nas três primeiras etapas do mecanismo de adsorção (item 3.4.5) (VALÊNCIA, 2007; BANSAL e GOYAL, 2005; NOBLE e TERRY, 2004).

Nota-se também que em concentrações iniciais superiores a 80 mg/L, inicia-se a saturação do CACB, que é devida à saturação dos poros com cobre (II). Percebe-se que na concentração inicial de 200 mg/L a eficiência é praticamente 50%.

5.5.4.2 Ajuste aos modelos matemáticos de equilíbrio de adsorção

Os Gráficos 5 e 6 exibem os ajustes dos dados de equilíbrio para os modelos de Langmuir e Freundlich baseado nas Equações 3.3, 3.5 e 3.6:

Gráfico 5 – Isoterma de Langmuir

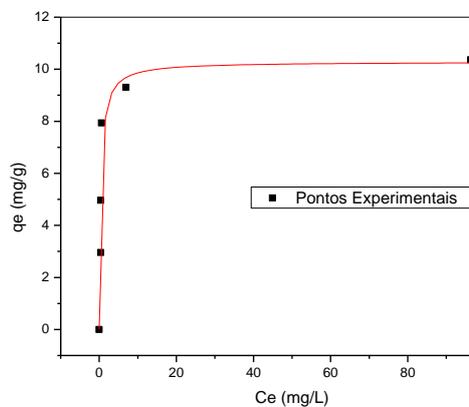
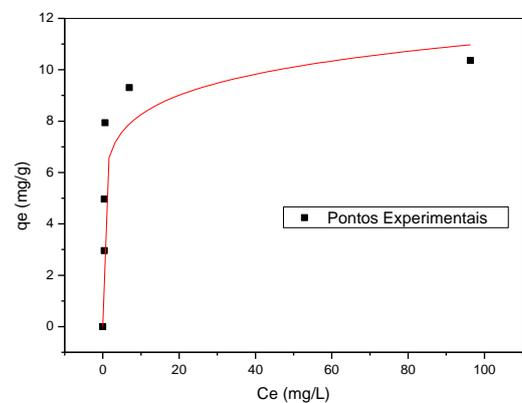


Gráfico 6 – Isoterma de Freundlich



A Tabela 18 mostra os valores para os coeficientes de determinação para ambos os modelos de adsorção, bem como os parâmetros de cada modelo.

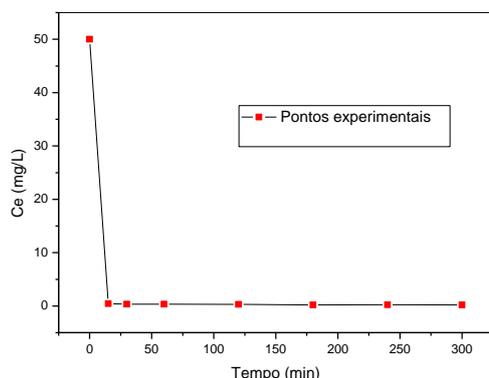
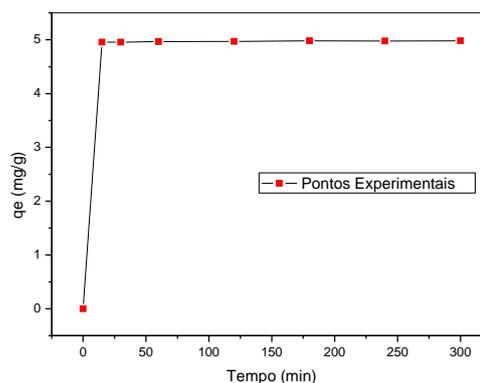
Tabela 18 – Constantes dos modelos de Langmuir e Freundlich

Langmuir				Freundlich		
R^2	$q_{m\acute{a}x.}$	b	R_L	R^2	$K_{ad.}$	n
0,89493	10,28878	2,32174	0,0793	0,82677	6,1861	0,12547

De acordo com a Tabela 18 e os Gráficos 5 e 6, observa-se que o modelo que apresentou satisfatoriamente o ajuste dos dados experimentais foi o de Langmuir, devido ao maior valor do coeficiente de determinação. Nota-se que o valor de R_L , calculado pela Equação 3.5, indica a adsorção do tipo favorável ($0 < R_L < 1$).

5.5.5 Cinética de adsorção

Os Gráficos 7 e 8 exibem os dados de concentração versus tempo para o ensaio de cinética de adsorção:

Gráfico 7 – Concentração (C_e) X tempoGráfico 8 – Concentração (q_e) X tempo

Conforme os Gráficos 2, 7 e 8 e a Tabela 15, o tempo inicial de 15 minutos já apresenta uma eficiência de remoção acima de 99%, o que caracteriza que o sistema atingiu o equilíbrio após esse tempo de adsorção. Ao final da adsorção (300 minutos), obteve-se a máxima remoção (99,64%) de cobre (II), sendo a concentração de equilíbrio igual a 0,1820 mg/L.

Os dados também revelam que à temperatura ambiente (25°C), pH (5,18), concentração inicial da solução de cobre (II) (50 mg/L), diâmetro ($D < 0,959$ mm), frequência de agitação (150 rpm) e concentração do adsorvente (1 g de CACB/100 mL de solução do metal), a adsorção pode ser descrita por um comportamento cinético em dois estágios, com uma etapa rápida da adsorção inicial durante os primeiros 15 minutos, seguido posteriormente, por uma etapa muito lenta. A rápida adsorção de cobre (II) durante os primeiros 15 minutos é um indicativo de que a adsorção ocorre facilmente na superfície do CACB.

Os valores das concentrações de equilíbrio (C_e) de cobre (II) obtidos, conforme mostrado nos Gráficos 2, 7 e 8 e na Tabela 15, evidenciam que, a partir do tempo de contato de 15 minutos, as concentrações permaneceram abaixo do valor máximo permitido (1,0 mg/L) preconizado pela legislação nacional, Resolução CONAMA nº 357/2005 (anexo A), para o lançamento de efluentes em corpos receptores.

6 CONCLUSÕES

O adsorvente carvão ativado de caroço de buriti (CACB), ativado a 900°C por um período de 60 minutos, que foi utilizado neste estudo, possui uma estrutura porosa, com conseqüente elevação da área superficial, porém muito inferior a de outros carvões ativados. Isso fica evidenciado com os resultados da porosimetria, indicando que 80% do tamanho dos poros do carvão sejam classificados como macro poros, o que poderia ser considerado sem importância para o processo de adsorção, proporcionando assim, uma baixa capacidade de adsorção.

Contudo, os valores das propriedades físicas e físico-químicas do CACB contribuíram para a elevada adsorção de uma solução de cobre (II). Isso se torna evidente pelo valor do pH do CACB acima de 10, o que facilita a adsorção de muitos elementos. Também é perceptível que a presença de grupos carboxílicos em concentrações elevadas melhora significativamente o processo de adsorção quando o pH de trabalho da solução de cobre (II) está na faixa ácida (pH natural da amostra de 5,18).

Os dados do estudo de equilíbrio de adsorção foram ajustados satisfatoriamente pela isoterma de Langmuir, quando foi mantido constante o diâmetro das partículas do CACB, o tempo de contato adsorvente/adsorvato, o pH da solução, a concentração inicial da solução de cobre (II), a frequência de agitação e concentração do adsorvente.

Os resultados da eficiência de remoção obtidos dos ensaios da cinética de adsorção mostraram que a partir do tempo de adsorção de 15 minutos, as concentrações de equilíbrio (C_e) da solução de cobre (II) são compatíveis com o valor preconizado pela legislação nacional vigente, com relação ao lançamento de efluentes em corpos receptores, havendo uma etapa rápida da adsorção inicial durante os primeiros 15 minutos, seguindo, posteriormente, por uma etapa muito lenta.

O CACB, então, pode representar uma ótima opção como material adsorvente no tratamento de águas residuárias que contenham cobre (II), resolvendo assim problemas de poluição ambiental.

O referido carvão ativo pode representar uma alternativa original para a utilização dos caroços de buriti, visto que eles tornam-se um rejeito comum quando o fruto é utilizado na culinária em geral, principalmente na produção de óleo comestível. Outrossim, esse carvão pode representar uma solução viável para os rejeitos da fabricação de biodiesel.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Visando a continuidade deste trabalho, algumas sugestões são apresentadas a seguir:

- Produzir carvão ativado por meio de tratamento químico ou misto;
- Avaliar a cinética de adsorção da solução de cobre (II) em CACB em outros tempos de agitação;
- Realizar o estudo da termodinâmica de adsorção;
- Aprofundar o estudo dos grupos funcionais do CACB com a utilização do espectro de infravermelho;
- Executar ensaios de índice de iodo e de azul de metileno;
- Efetuar o estudo completo da adsorção de cobre (II) em CACB, incluindo o ciclo de dessorção;
- Promover o processo de adsorção em coluna de leito fixo;
- Testar efluentes industriais, in natura, que lançam elevadas cargas poluidoras em corpos receptores.

REFERÊNCIAS

- AHMARUZZAMAN, M.; SHARMA, D. K. Adsorption of phenols from wastewater. **Journal of colloid and Interface Science**. v. 287, p. 14-24, 2005.
- AKTAS, Ö.; ÇEÇEN, F. Competitive adsorption and desorption of a bi-solute mixture: effect of activated carbon type. **Adsorption**; v. 13, n. 2, p. 159-169, [Apr. 2007](#).
- ALFA CARBO INDÚSTRIA Ltda. **Carvão Ativado** – As Aplicações. Disponível em <http://www.alphacarbo.com.br/aplicacoes.html>, Acesso em 15.06.2009.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **Standard test method for total ash content of activated carbon**. D 2866 – 94 (2004). Pennsylvania: ASTM, 2004.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **Standard test method for pH of activated carbon**. D 3838 – 05. Pennsylvania: ASTM, 2005.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **Standard test method for moisture in activated carbon**. D 2867 – 04. Pennsylvania: ASTM, 2004.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **Standard test method for apparent density of activated carbon**. D 2854 – 09. Pennsylvania: ASTM, 2009.
- AMORIM, W. B. **Estudo do processo de dessorção do cromo hexavalente presente em algas marinhas proveniente do processo de biossorção**. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas, 2000.
- ANDRADE, M. L. A. (Coord.). **Indústria do cobre**, 1997. Disponível em: <<http://www.bnds.gov.br>> Acesso em: 20.10.2010.
- ASAKURA, R. et al. Preparation of fibrous activated carbons from wood fiber. **Journal of Materials Science**; v. 39, n. 1, p. 201-206, [Jan. 2004](#).
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **Carvão mineral: determinação do carbono fixo** – NBR 8299. Rio de Janeiro: ABNT, 1983.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **Carvão vegetal: determinação da densidade relativa verdadeira e porosidade** – NBR 9165. Rio de Janeiro: ABNT, dez 1985.
- ASTASHKINA, O. V. Et al. Production of activated carbon fibers by solid-phase (chemical) activation. **Fiber Chemistry**; v. 40, n. 3, p. 179-185, [May 2008](#).
- BACCAR, et al. Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2-3, p. 577-1598, 15 March 2009. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br> >. Acesso em: 12.05.2009.

BANSAL, R. C.; GOYAL, M. **Activated Carbon Adsorption**. New York: Taylor & Francis, 2005.

BEZZON, G. **Avaliação de possíveis impactos energéticos e ambientais derivados da introdução de novas tecnologias para obtenção eficiente de carvão vegetal e carvão ativado**. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 1998.

BOEHM, H. P. Some aspect of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. **Carbon**. v.32, p.759-769, 1994.

BOEHM, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. **Carbon**. v.40, p.145-149, 2002.

BORBA, C. E. **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo**. Campinas, 2006. Dissertação (Mestrado) Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, 2006.

BRAGA, B. et al. **Introdução à Engenharia Ambiental: O desafio do desenvolvimento sustentável**. 2. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais**. São Paulo: CETESB, 1993.

BRIGDEN, K.; STRINGER, R.; LABUSNKA, I. Poluição por organoclorados e metais pesados, associada ao fundidor de ferro da Gerdau em Sapucaia do Sul, Brasil, 2000. In: **Relatório Chega de Poluição: Expedição das Américas**. Porto Alegre: Green Peace, 2000.

BRUM, S. S.; et al. Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. **Química Nova**, São Paulo, v.31 n.5, p. 1048-1052, 2008. Disponível em: <http://www.scielo.br/>. Acesso em: 12.05.2009.

BURITI. Ache Tudo e Região: O Portal do Brasil. Disponível em: <<http://www.achetudoeregiao.com.br>> Acesso em: 10.01.2011.

BURITI. Wikipédia: A Enciclopédia Livre. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org>> Acesso em: 30.11.2010.

CHEN, J. P.; WANG, X. Y. Removing copper, zinc, and lead ion by granular activated carbon in pretreated fixed-bed columns. **Separation and Purification Technology**. v.19, p. 157-167, 2000.

CHEREMISINOFF, N. P. **Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies**. Massachusetts: Butterworth-Heinemann, 2002. p. 404-431.

CHU, K. H.; HASHIM, M. A. Adsorption of copper (II) and EDTA-chelated copper (II) onto granular activated carbons. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. v. 75, n. 6, p. 1054-1060, 2000.

CONAMA. Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. Estabelece a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento...

COSTODES, V. C. T. et al. Removal of Cd (II) and Pb (II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*. **Journal of Hazardous Materials**, v. B105, p. 121-142, 2003.

CUSSLER, E. L. **Diffusion**: mass transfer in fluid systems. 3. ed. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2009. p. 424-452.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. Di B. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**. 2. ed. São Carlos: RiMa, 2005 v.2. cap.18: Precipitação e Adsorção, p. 1495-535.

DOBROVOL'SKAYA, I. P. et al. Physicomechanical Properties of Carbon-Containing Film Composite Materials. **Fiber Chemistry**; v. 37, n. 4, p. 300-303, Jul. 2005.

FELLEMBERG, G. **Introdução aos Problemas de Poluição Ambiental**. Ed. Pedagógica e Universitária. São Paulo, 1980.

FERNANDES, R. **Adsorventes Alternativos para remoção de fenol em solução aquosa**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005. Disponível em: < <http://www2.enq.ufsc.br/teses/m137.pdf> >. Acesso em: 20.11.2008

FOUST, A. S. et al. **Princípios das Operações Unitárias**. 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1992.

FRANCHI, J. G. **A utilização de turfa como adsorvente de metais pesados**: o exemplo da contaminação da bacia do rio Ribeira de Iguape por chumbo e metais associados. São Paulo, 2004. Tese (Doutorado em Geoquímica e Geotectônica). Universidade de São Paulo, 2004.

FRÈRE, M. et al. Determination of the Porous Structure of Activated Carbons Using the IAE Concept. Influence of the Local Adsorption Model. **Adsorption**; v. 4, n. 3-4, p. 239-250, Sep. 1998.

FURTADO, J. G. C. **Estudo de impactos ambientais causados por metais pesados em água do mar na Baía de São Marcos**: correlações e níveis Background. João Pessoa, 2007. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal da Paraíba, 2007.

GIVRON, J. Utilization du charbon actif dans la problématique environnementale. In.: EURODEUR – ECGPS, 14, 2007. **Resumé de la Conference**....Marseille: AMCE, 2007. Disponível em: <www.Eurodeur.com/pdf/poster_Givron.pdf>. acesso em: 05/05/2009.

GUO, T. et al. Influence of environmental temperature and relative humidity on photocatalytic oxidation of toluene on activated carbon fibers coated TiO₂. **Frontiers of Environmental Science & Engineering in China**; v. 2, n. 2, p. 224-229, Jun. 2008.

GUPTA, V. K. et al. Adsorption of 2,4-D and carbofuran pesticide using fertilizer and steel industry wastes. **Journal of Colloid and Interface Science**. v.299, p.556-563, 2006.

HENZE, M. et al. **Wastewater Treatment**: Biological and Chemical Processes. 3. ed. New York: Springer, 2002.

HEUMANN, W. L. **Industrial air pollution control system**. New York: McGraw-Hill, 1997.

HUSSEIN, M. Z. B. et al. Oil Palm Trunk as a Raw Material for Activated Carbon Production. [Journal of Porous Materials](#); v. 8, n. 4, p. 327-334, Dec. 2001.

ISSABAYEVA, G.; AROUA, M. K.; SULAIMAN, N. M. Study on palm shell activated carbon adsorption capacity to remove copper ions from aqueous solutions. **Desalination**. v. 262, n. 1-3, p. 94-98, 2010.

IUPAC: União Internacional de Química Pura e Aplicada. **Reporting Physiosorption data for gas/solid system**. 1982. v.54, p2201-18.

JIANG, Q. et al. Effects of activation temperature on the electrochemical capacitance of activated carbon nanotubes. [Journal of Materials Science: Materials in Electronics](#); v. 17, n. 5, p. 373-377, May 2006.

JIMENES, R. S.; DAL BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita: influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas mononucleares. **Química Nova**, v.27, n.5, p.734-738, 2004.

KAPPEL, F. I. et al. Avaliação da produção de carvão ativado a partir da torta residual do processo de extração de óleo de girassol. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS. 17, Foz do Iguaçu, PR, 2006. **Anais...**: Foz do Iguaçu, PR.: CNPq, CAPES/FADESP, 2006, p.9277-9288. Disponível em: < <http://www.metallun.com.br/17cbecimat/apresentacao.htm> >. Acesso em: 13.11.2008.

KLEINÜBING, J. S. **Remoção de Cádmiu, Chumbo e Cobre Utilizando Zeólita Natural Clinoptilonita em Coluna de Leito Fixo**. Campinas, 2006. Dissertação (Mestrado) Universidade Estadual de Campinas, 2006.

KLIMENKO, N. A. et al. The impact of various oxidation modes on the variation of structural characteristics of activated carbon. [Journal of Water Chemistry and Technology](#); v. 30, n. 5, p. 269-275, Oct. 2008.

LEE, J. D. **Química Inorgânica**: um novo texto conciso. São Paulo: Edgard Blücher, 1980. p. 374-382.

LETTERMAN, R. D. **Water quality and treatment**: a handbook of community water supplies. 5 ed. New York: McGraw-Hill: American Water Works Association, 1999. 1v.

LIMA, A. J. B. et al. Emprego do Carvão Ativado para remoção de Cobre em Cachaça. **Química Nova**. v.39, n.2, p.247-250, 2006.

LIMA, L. F. **Geoquímica de sedimentos de fundo dos rios Traiari e Arari e da laguna de Nísia Floresta (RN)**. Natal, 2006. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2006.

MANHÃES, L. R. T. **Caracterização da polpa de buriti (*Mauritia Flexuosa*, Mart): Um potente alimento funcional.** Rio de Janeiro, 2007. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Instituto de Tecnologia, 2007.

MARTIN, F.W. **Perennial Edible Fruits of the Tropics.** Kansas City. United Department of Agriculture, 1990.

MELO, K. S.; FIGUEIREDO, R. M. F.; QUEIROZ, A. J. M. Comportamento reológico da polpa de buriti com leite. **Revista de Biologia e Ciências da Terra.** v.8, n.2, p. 197-206, 2008.

METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering: treatment and reuse.** 4th ed. Boston: Mc Graw Hill, 2003. p. 77-80.

MORENO-CASTILLA, C. et al. Adsorption of organic molecules from aqueous solution on carbon materials. **Carbon.** v.42, p.83-94, 2004.

MUCCIACITO, J. C. Conceito e aplicações do carvão ativado. **Revista meio filtrante on line**, v. 5, n. 22, set./out. 2006. Disponível em: < <http://www.meiofiltrante.com.br/>>. Acesso em: 27.11.2008.

NOBLE, R. D.; TERRY, P. A. **Principles of Chemical Separations with Environmental Application.** Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2004. p. 182-213.

NOWICKI, H. G.; GREENBANK, M.; MORRICAL, R. **Application of ASTM activated carbon test methods to utility fly ash.** Disponível em: < <http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/02/ubc/nowickisummary.pdf>>. Acesso em: 28.05.2009.

NUNES, A. A.; FRANÇA, A. S.; OLIVEIRA, L. S. Activated carbons from waste biomass: An alternative use for biodiesel production solid residues. **Bioresource Technology**, v. **100**, n. **5**, p. **1705-1884**, 2009.

PARK, S.; KIM, Y.; SHIN, J. Cu(II) Adsorption of Activated Carbon Fibers Produced by Radiation-Induced Graft Polymerization. **Journal of Porous Materials**; v. **12**, n. **1**, p. 41-46, **Jan. 2005**.

PENA, R. S. **Contribuição ao estudo de adsorção de cátions por alumina ativada.** São Paulo, 2000. Tese (Doutorado) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2000.

PERIN, P. et al. Remoção do corante reativo azul 5G pela adsorção em carvão ativado. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA. Campinas, SP, 2005. **Anais...** Campinas, SP ABEQ, 2005. p. 1-5. Disponível em : < <http://fec.unicamp.br/~cobeqic/> >. Acesso em: 18.11.2008.

PERRY, R. H.; CHILTON, C. H. **Chemical Engineers' Handbook.** 7th edition, McGraw-Hill: New York, 1997.

PETRONI, S. L. G.; PIRES, M. A. F.; MUNITA, C. S. Adsorção de zinco e cádmio em colunas de turfa. **Química Nova**, São Paulo, v. 23 n. 4, p. 477-481, jul./ago. 2000. Disponível em: <http://www.scielo.br/>. Acesso em: 12.05.2009.

PIKUNIC, J.; GUBBINS, E. Molecular dynamics simulations of simple fluids confined in realistic models of nanoporous carbons. **The European Physical Journal E: Soft Matter and Biological Physics**; v. 12, n. 1, p. 35-40, Sep. 2003.

PRIDDY, S. A.; HANLEY, T. R. Effect of agitation on removal of acetic acid from pretreated hydrolysate by activated carbon. **Applied Biochemistry and Biotechnology**; v. 106, n. 1-3, p. 353-364, Mar. 2003.

PRZEPIÓRSKI, J.; YOSHIZAWA, N.; YAMADA, Y. Activated carbons containing TiO₂: Characterization and influence of a preparation method on the state of TiO₂ supported. **Journal of Materials Science**; v. 36, n. 17, p. 4249-4257, Sep. 2001.

RAMOS, M. A. B. **Remoção de Íon Cr (III) de Solução Aquosa por Adsorção e Biossorção em Carvão Ativado e Levedura Imobilizada**. Belém, 2005. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal do Pará, 2005.

ROCHA, W. D. **Carvão ativado a partir de resíduos agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos**. Dissertação (Mestrado) – Escola de Minas – Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, MG, 2006.

ROCHA, W. D.; et al. Adsorção de cobre por carvões ativados de endocarpo de noz macadâmia e de semente de goiaba. **Rev. Esc. Minas**. Ouro Preto, v. 59, n. 4, p. 409-430, out./dez. 2006.

RUSSELL, D. L. **Practical Wastewater Treatment**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006. p. 231-236.

RUTHVEN, D. M.; FAROOQ, D.; KNAEBEL, K. S. **Pressure Swing Adsorption**. New York: VCH, 1994.

SALAY, E. (org.). **Composição de Alimentos: Uma abordagem multidisciplinar**. Campinas, São Paulo: Núcleo de Estudos e Pesquisa em Alimentação, 2005.

SANTOS, R. C. T. **Modificação da estrutura porosa de um carvão ativado comercial através da deposição de carbono assistida a plasma de metano**. Dissertação (Mestrado) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP, 2002. Disponível em: < <http://www.bd.bibl.ita.br/> >. Acesso em: 22.11.2008.

SCHWEICKARDT, A. R. **Utilização de um eletrodo poroso percolado pulsado para a recuperação de prata em banhos fotográficos**. Brasília, 2006. Tese (Doutorado) Universidade de Brasília, 2006.

SEKINE, Y.; FUJIMOTO, K. Catalytic degradation of PP with a Fe/activated carbon catalyst. **Journal of Material Cycles and Waste Management**; v. 5, n. 2, p. 107-112, Aug. 2003.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2003.

SOARES, A. G. **adsorção de gases em carvão ativado de celulignina**. 2001. Tese (Doutorado) – Instituto “Gleb Wataglin” – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001. Disponível em: < <http://libdig.unicamp.br/document/hist.php?td=> >. Acesso em: 17.11.2008

SODRÉ, F. F.; LENZI, E.; COSTA, A. C. S. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**. v.34, n.3, p.324-330, 2001.

SOLÉ, M.; CASAS, J. M.; LAO, C. Removal of Zn from aqueous solutions by low-rank coal. **Water, Air and Soil Pollution**; v. 144, n. 1-4, p. 57 – 65, Apr. 2003.

SOUZA, R. S. **Adsorção de Cromo (VI) de soluções diluídas, utilizando CAG por Sistemas em Batelada e em Leito Fixo**. Belém, 2008. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal do Pará, 2008.

SULLIVAN, J. B. Jr.; KRIEGER, G. R (ed.). **Hazardous materials toxicology: Clinical principles of environmental health**. Baltimore: Williams & Wilkins, 1992. Disponível em: <<http://periodicos.capes.gov.br>> Acesso em: 20.10.2010.

TATAGIBA, Fernando. **Plantas do Cerrado**: Buriti. Disponível em: <<http://www.biologo.com.br>> Acesso em: 30.11.2010.

VALENCIA, C. A. V. **Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola**. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais e Metalurgia)-Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

VALENTINI, A. et al. Processo alternativo para remoção de Cobre (II) e Níquel (II) de soluções aquosas utilizando cápsula de Quitosana – Álcool Polivinílico. **Química Nova**. v.39, n.1, p.12-15, 2000.

VOROB'EV-DESYATOVSKII, N. V. et al. Chemical processes on active carbon surface: A new example of nitrogen fixation. **Russian Journal of General Chemistry**. v. 76, n. 6, p. 946-954, [Jun. 2006](#).

WANKAT, P. C. **Separation Process Engineering**. 2. ed. Massachusetts: Prentice-Hall, 2007.

WEBB, P. A.; ORR, C. **Analytical method in fine particle technology**. Micrometrics Instrument Corp. Norcross, 1997.

YANG, R. T. **Adsorbents: Fundamentals and applications**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2003. p. 79-117.

ZHAO, N. et al. Surface properties of chemically modified activated carbons for adsorption rate of Cr (VI). **Chemical Engineering Journal**. v.115, p.133-138, 2005.

APÊNDICE A – Variação do pH com a adição de ácido e álcali. ⁽²³⁾

Nº de gotas	Valores de pH com adição de HCl 0,1M (37% P.A. MERCK)	Valores de pH com adição de NaOH 0,1M (99% P.A. VETEC)
0	5,18	5,18
1	4,30	6,00
2	4,01	5,79
3	3,82	5,77
4	3,70	5,77
5	3,59	5,79
6	3,52	5,80
7	3,46	5,82
8	3,39	5,85
9	3,35	5,88
10	3,30	5,92
11	3,26	5,96
12	3,23	6,01
13	3,18	6,06
14	3,15	6,13
15	3,12	6,22
16	3,10	6,31
17	3,07	6,42
18	3,04	6,79
19	3,02	6,95
20	3,00	7,11

Fonte: o próprio autor

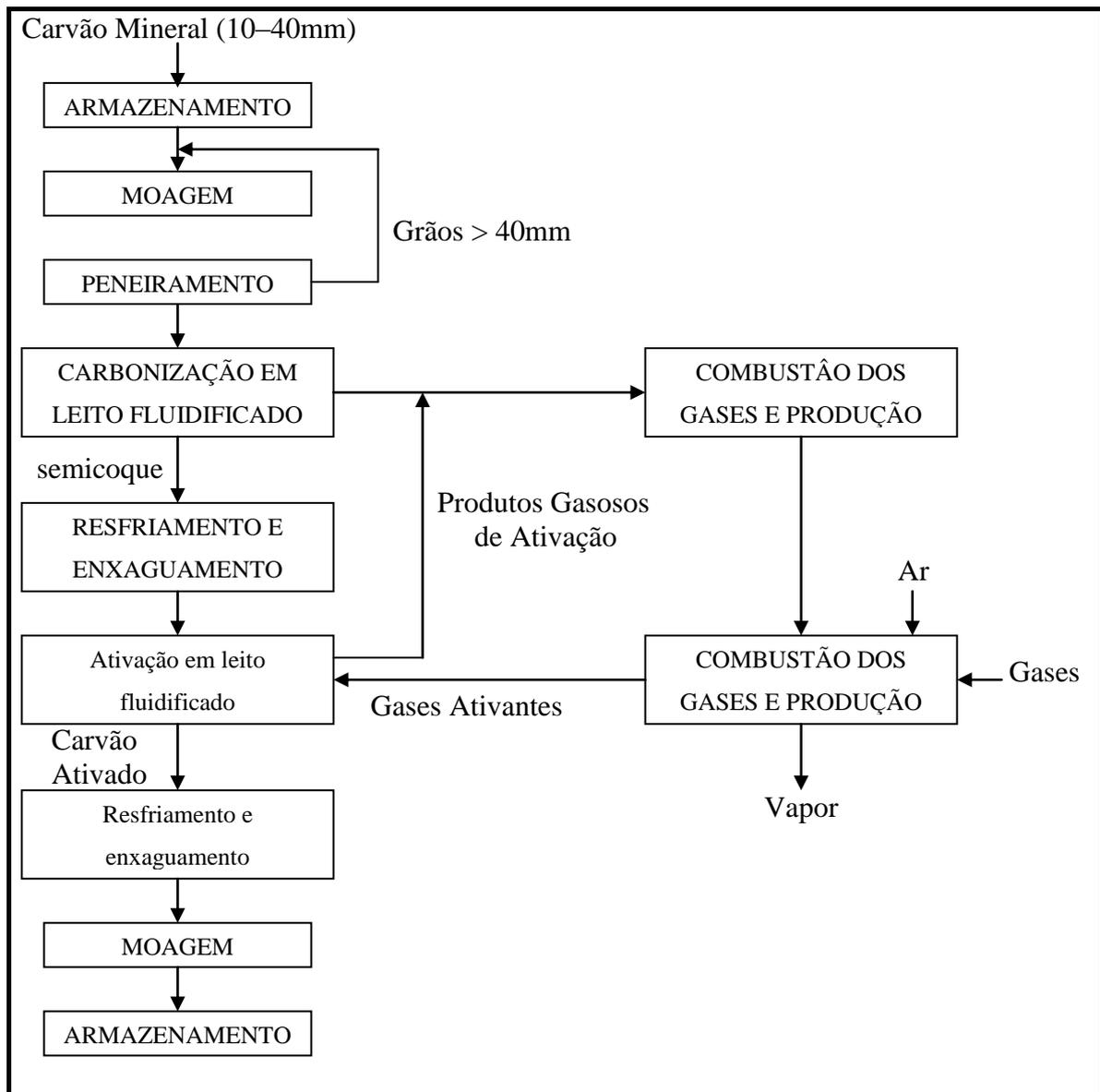
⁽²³⁾ Leitura realizada de 10 em 10 minutos devido à estabilização do potenciômetro.

ANEXO A – Valores máximos para lançamento de efluentes

Parâmetros Inorgânicos	Valores Máximos
Arsênio total	0,5 mg/L de As
Bário total	5,0 mg/L de Ba
Boro total	5,0 mg/L de B
Cádmio total	0,2 mg/L de Cd
Chumbo total	0,5 mg/L de Pb
Cianeto total	0,2 mg/L de CN
Cobre dissolvido	1,0 mg/L de Cu
Cromo total	0,5 mg/L de Cr
Estanho total	4,0 mg/L de Sn
Ferro dissolvido	15,0 mg/L de Fe
Fluoreto total	10,0 mg/L de F
Manganês dissolvido	1,0 mg/L de Mn
Mercurio total	0,01 mg/L de Hg
Níquel total	2,0 mg/L de Ni
Nitrogênio amoniacal total	20,0 mg/L de N
Prata total	0,1 mg/L de Ag
Selênio total	0,3 mg/L de Se
Sulfeto	1,0 mg/L de S
Zinco Total	5,0 mg/L de Zn

Fonte: CONAMA, 2005

ANEXO B – Processo de Ativação do Carvão Mineral



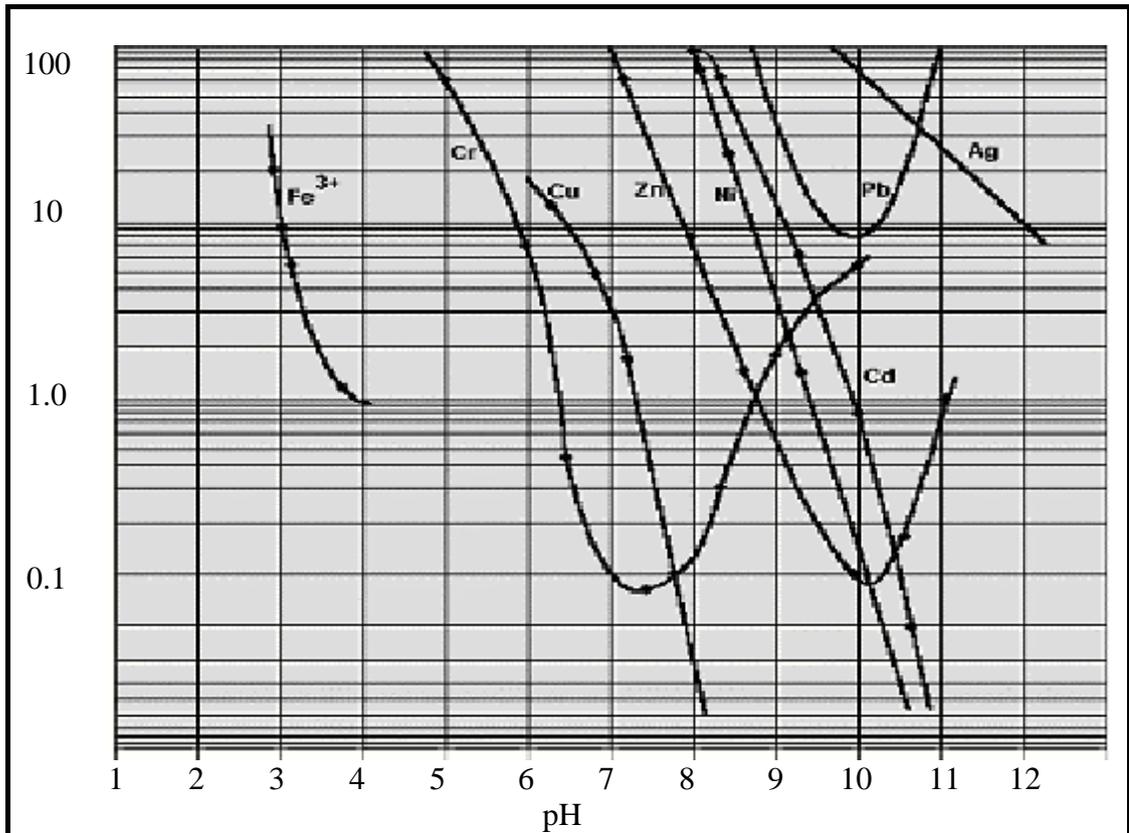
Fonte: DI BERNARDO, 2005

ANEXO C – Application of ASTM Activated Carbon Test Methods to Utility Fly Ash

Method Number	Test Method Description
D 2652-94	Terminology Relating to Activated Carbon
D 2854-96	Apparent Density of Activated Carbon
D 2862-92	Particle Size Distribution of Granular Activated Carbon
D 2866-94	Total Ash Content of Activated Carbon
D 2867-95	Moisture in Activated Carbon
D 3379075	Tensile Strength and Young's Modulus for High-Modulus Single-Filament Materials
D 3466-76	Ignition Temperature of Granular Activated Carbon
D 3467-94	Carbon Tetrachloride Activity of Activated Carbon
D3802-79	Ball-Pan Hardness of Activated Carbon
D 5919-96	Adsorptive Capacity of Activated Carbon by a Micro-Isotherm Technique, Determination of
D 3860-89a	Adsorptive Capacity of Carbon by Isotherm Technique, Determination of
D 3922-89	Operating Performance of Granular Activated Carbon for Removal of Soluble Pollutants from Water, Estimating the
D 2865-96	Apparent Density of Activated Carbon
D 3803-89	Nuclear-Grade Activated Carbon
D 3838-80	pH of Activated Carbon
D 3860-89	Practice for Determination of Adsorptive Capacity of Activated Carbon by Aqueous Phase Isotherm Technique
D 3922-89	Practice for Estimating the Operating Performance of Granular Activated Carbon for Removal of Soluble Pollutants from Water
D 4069-95	Impregnated Activated Carbon Used to Remove Gaseous Radio-Iodines from Gas Streams
D 4607-94	Iodine Number of Activated Carbon, Determination of
D 5029-89	Water Solubles in Activated Carbon
D 5158-93	Particle Size of Powdered Activated Carbon, Determination of
D 5159-91	Dusting Attrition of Granular Activated Carbon
D 5160-95	Gas-Phase Adsorption Testing of Activated Carbon D 5228-92 Determination of Butane Working Capacity of Activated Carbon
D 5742-95	Determination of Butane Activity of Activated Carbon
D 5832-95	Volatile Matter Content of Activated Carbon Samples
D 5919-96	Practice for Determination of Adsorptive Capacity of Activated Carbon by a Micro-Isotherm Technique for Adsorbates at ppb Concentrations

Fonte: NOWICKI, H. G.; GREENBANK, M.; MORRICAL, R.

ANEXO D – Solubilidade dos Hidróxidos Metálicos X pH



Fonte: ECKENFELDER, 1989 apud SCHWEICKARDT, 2006

ANEXO E – Caracterização do carvão ativado do caroço de açai

Propriedades	CA (30 min.)	CA (60 min.)	CA (120 min.)
Rendimento em carvão (%)	45,33	45,33	45,33
Material volátil do carvão (%)	54,67	54,67	54,67
Rendimento de carvão ativado (%)	28,51	23,93	22,07
Material volátil do carvão ativado (%)	71,49	76,07	77,93
Densidade aparente (g/cm ³)	0,4393	0,4575	0,4252
Densidade real (g/cm ³)	1,692	1,580	1,452
Porosidade (%)	73,91	72,53	71,71
Teor de cinza (%)	2,65	3,82	3,38
pH	9,42	8,87	8,58
Umidade (%)	2,83	10,74	13,82
Carbono fixo (%)	25,86	20,11	18,69

Fonte: RAMOS, 2005