



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

MARIA VITÓRIA ROMA DA SILVA

**ADSORÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE POR CARVÃO ATIVADO
GRANULADO COMERCIAL NA PRESENÇA DE SURFACTANTE
ANIÔNICO (LAS)**

BELÉM

2012

MARIA VITÓRIA ROMA DA SILVA

**ADSORÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE POR CARVÃO ATIVADO
GRANULADO COMERCIAL NA PRESENÇA DE SURFACTANTE
ANIÔNICO (LAS)**

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

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Processos Inorgânicos.

ORIENTADORA: Prof^a Dr^a Samira Maria Leão de Carvalho

BELÉM

2012

MARIA VITÓRIA ROMA DA SILVA

**ADSORÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE POR CARVÃO ATIVADO
GRANULADO COMERCIAL NA PRESENÇA DE SURFACTANTE
ANIÔNICO (LAS)**

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

Área de Concentração: Processos Inorgânicos.

DATA DA AVALIAÇÃO: _____

CONCEITO: _____

BANCA EXAMINADORA

Prof^ª. Dr^ª. Samira Maria Leão de Carvalho
(PPEQ/ITEC/ UFPA- ORIENTADORA)

Prof^ª. Dr^ª. Lúcia Beckmann de Castro Menezes
(Faculdade Intergrada Ipiranga - Professora Aposentada da UFPA- MEMBRO)

Prof. Dr. Denílson Luz da Silva
(PPEQ/ITEC/ UFPA- MEMBRO)

BELÉM

2011

AGRADECIMENTOS

A Deus pela força e bênçãos recebida durante a realização deste trabalho e por ter conseguido coragem para enfrentar todas as dificuldades e assim alcançar meus objetivos no decorrer do curso de Mestrado em Engenharia Química.

Aos meus queridos pais que mesmo ausentes, foram responsáveis pela educação, amor que recebi e a confiança que conquistei que foram fundamentais em vida.

A minha família irmãos, sobrinhos, tias, pelo apoio e compreensão em todos os momentos em que precisei.

A minha Orientadora Prof^a. Dr^a. Samira Maria Leão de carvalho pela paciência, assistência e confiança na realização deste trabalho, fundamental para meu aprendizado. Meus sinceros agradecimentos.

Ao Laboratório de Catálise e Oleoquímica do Instituto de Ciências Exatas e Naturais / UFPA pela análise de BET.

Aos meus amigos e colegas do curso de Pós – Graduação em Engenharia Química em especial Gabriela Marques, Marcelo Costa, Julho Reis, Paulo Rodrigo e Daniela Santana.

Aos meus colegas funcionários Maria Ivone, Mário Carneiro e Matheus Furtado que auxiliaram com alguns materiais.

Aos meus amigos Célia Costa, Heliton Costa e Manoel Costa pelo grande apoio e compreensão que recebi.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

A remoção de cromo hexavalente de soluções de surfactante aniônico (LAS) por carvão ativado granulado (CAG) comercial foi estudada. Na caracterização do CAG foram empregados métodos padronizados ASTM (diâmetro médio de Sauter, d_{DMS} e pH) e método BET (S , área superficial específica). Os grupos de superfície e PCZ do adsorvente foram determinados, pelo método de *Boehm* e titulação potenciométrica, respectivamente. Os resultados da caracterização do adsorvente: $d_{DMS}=2,4$ mm; pH=9,0; $S=677,4$ m² g⁻¹; grupos básicos (70%) comparados com os grupos ácidos e o PCZ no intervalo de (4,8-8,6). Os ensaios de adsorção do surfactante LAS foram realizados em mesa agitadora (140 rpm/24 h./27 °C); 2,0 g CAG/50 mL de solução, as concentrações do LAS foram determinadas, pelo método padrão do azul de metileno. Os resultados obtidos da remoção percentual em função da concentração inicial e da remoção percentual em função da variação do tempo em todas as concentrações de LAS estudadas foram superiores a 99 %. Os ensaios de adsorção do metal Cr(VI) (5 – 20 mg/L) foram realizados em banho termostático (140 rpm/27 °C); 2,0 g CAG/50 mL de solução; 1 e 24 horas de processo e sem e com adição de surfactante (70; 140; 210; 280; 350; 533 e 700 mg/L). As concentrações iniciais e residuais de metal foram determinadas pelo método colorimétrico da 1,5 difenilcarbazida. A adsorção do metal, sem a adição de LAS não foi satisfatória, a remoção foi em torno de 15%. O percentual de remoção do metal com adição surfactante atingiu valores, em torno de 70% para a menor concentração do metal (5 mg/L) e entre (58 – 65%) para as demais concentrações.

Palavras-chaves: Adsorção de cromo, Surfactante aniônico, Tratamento de águas residuárias.

ABSTRACT

The hexavalent chromium removal from solutions of anionic surfactant (LAS) by granular activated carbon (GAC) commercial was studied. At CAG characterization was used ASTM standard method (Sauter mean diameter, d_{DMS} e pH) and method BET (S , specific surface area). Adsorbent surface group and PCZ were determined by the method of *Boehm* and potentiometric titration, respectively. The adsorbent characterization results: $d_{DMS}=2.4$ mm, $pH=9.0, S=677.4$ m²/g; basic groups (70%) compared with the acidic groups and PCZ in the range (4.8 – 8.6). Tests of adsorption of the surfactant LAS were carried out in shaker (140 rpm/24 h./27°C), 2.0 g CAG/50 mL, the LAS concentration were determined by methylene blue standard method. The removal results versus initial concentration and removal versus time of all LAS concentrations were more than 99%. The adsorption of Cr(VI) (5 – 20 mg/L) were carried out in thermostatic bath (140 rpm/27°C); 2,0 g CAG/50 mL; 1 and 24 hours of processing; without and with addition of surfactant (70, 140, 210, 280, 350, 533 and 700 mg/L). The initial e residual concentrations of metal were determined by 1,5-diphenylcarbazide colorimetric method. The metal removal without the addition of LAS was not satisfactory values were obtained, around 15%. The metal removal with surfactant reached values, around 70% to the lowest metal concentration (5 mg/L) and between (58-65%) for the other concentrations.

Keywords: Cr(VI) adsorption, anionic surfactant, LAS, Wastewater treatment.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Diagrama 3.1	Tipos de isotermas, classificação IUPAC (<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)	20
Esquema 3.1	Tipos de poros em um sólido quanto a forma: (T) poro de transporte, (A) poro aberto, (F) poro fechado e (G) poro tipo gaiola.....	25
Ilustração 3.1	Grupos de superfície de caráter ácido: (i) carboxílico; (ii) fenólico; (iii) quinona; (iv) lactona normal; (v) lactona tipo fluorescência; (vi) anidrido originado de grupos carboxílicos vizinhos. grupos de superfície de caráter básico: (vii) cromeno; (viii) pirano.....	26
Esquema 3.2	Esquema da formação da dupla camada de acordo com o modelo de Stern	28
Quadro 3.1	Algumas aplicações dos surfactantes.....	30
Quadro 3.2	Classificação dos surfactantes.....	31
Ilustração 3.2	Estrutura molecular do LAS.....	32
Ilustração 3.3	Micela esférica para o surfactante dodecil sulfato.....	35
Quadro 3.3	Referências de trabalhos científicos de adsorção de surfactante por carvão ativado.....	38
Quadro 3.4	Referências de trabalhos científicos de adsorção de surfactante por carvão ativado.....	38
Gráfico 5.1	Gráfico de determinação do PCZ do CAG obtida por titulação potenciométrica.....	53
Gráfico 5.2	Remoção percentual de LAS por CAG em função da concentração inicial do surfactante.....	55
Gráfico 5.3	Remoção percentual de LAS por CAG em função da variação do tempo...	56
Gráfico 5.4	Remoção percentual de Cr(VI) de soluções aquosas sem adição de surfactante (LAS).	58
Gráfico 5.5	Percentual de remoção Cr(VI) por CAG, em diferentes concentrações de surfactante (LAS) em 24 horas de equilíbrio.....	59
Gráfico 5.6	Quantidade de Cr(VI) adsorvida por CAG, em diferentes concentrações de surfactante (LAS), 24 h. de processo.....	60
Gráfico 5.7	Variação do pH da solução na adsorção de Cr(VI)-LAS por CAG em diferentes concentrações de surfactante (LAS), 24 h. de processo	60
Gráfico 5.8	Remoção percentual de Cr(VI) por CAG, em diferentes concentrações de surfactante (LAS), , 1 h. de processo.	62
Gráfico 5.9	Quantidade de Cr(VI) adsorvida por CAG, em diferentes concentrações de surfactante (LAS), 1 h. de processo.	62
Gráfico 5.10	Variação do pH da solução na adsorção de Cr(VI)-LAS por CAG, 1 h. de processo	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1	Metodologias empregadas na determinação de propriedades físicas do CAG.....	41
Tabela 5.1	Propriedades físicas do carvão ativado granulado (CAG) comercial.....	49
Tabela 5.2	Grupos funcionais ácidos e básicos da superfície de CAG.....	50
Tabela 5.3	Ensaio experimental do CAG com solução de eletrólito (NaCl 0,001 M)	51
Tabela 5.4	Ensaio experimental do CAG com solução de eletrólito (NaCl 0,01 M)..	52
Tabela 5.5	Ensaio experimental do CAG com solução de eletrólito (NaCl 0,1 M) ...	52
Tabela 5.6	Resultados de adsorção de (LAS) por CAG, variação da concentração inicial do surfactante.....	55
Tabela 5.7	Resultados de adsorção de LAS por CAG em função da variação do tempo.	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABS	Alquilbenzeno sulfonato
AP	Agente precursor
APHA	American Public Health Association
ASTM	American Society for Testing and Materials
CAG	Carvão ativado granulado
PAC	Carvão ativado em pó
Cr (VI)	Cromo hexavalente (VI)
Cr (III)	Cromo trivalente (III)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LAS	Alquilbenzeno sulfonato linear
MBAS	Substâncias ativas ao azul de metileno
PIE	Ponto isoelétrico
PVC	Filme plástico (polivinilcloro)
PZC	Ponto de carga zero
PT	Titulação potenciométrica

LISTA DE SIMBOLOS

b	Constante da isoterma de Langmuir, relacionada com a energia de adsorção (L/mg de adsorbato)
C_e	Concentração de equilíbrio do adsorbato em solução (mg de adsorbato/ L de solução)
C_i	Concentração inicial do adsorbato em solução (mg/L)
CMC	Concentração micelar crítica
d_{DMS}	Diâmetro médio de <i>Sauter</i> (mm)
K	Constante relacionada à capacidade do adsorvente (volume adsorvente/ g adsorvente) para a isoterma de <i>Freundlich</i>
K_L	Máxima quantidade de adsorbato adsorvida em solução, por unidade de massa, para formar uma monocamada completa de adsorção (mg de adsorbato/ g de adsorvente)
n	Constante relacionada à intensidade de adsorção para a isoterma de <i>Freundlich</i> (adimensional, $0 < n < 1$, para adsorção em CAG)
P/P^0	Pressão relativa, (adm)
PZ	Potencial zeta
q_e	Quantidade de adsorbato adsorvida em solução, em equilíbrio, por unidade de massa, (mg de adsorbato/ g de adsorvente)
q_0	Representa a máxima capacidade de cobertura da monocamada, para a isoterma de <i>Langmuir</i>
Q_e	Quantidade de adsorbato (LAS) adsorvida em solução, em equilíbrio, por unidade de massa, (mg de adsorbato/ g de adsorvente)
R_L	Fator de separação, que possibilita avaliar a reversibilidade da isoterma, (adm)
S_{BET}	Área superficial específica
w	Massa de Adsorvente (g)
V	Volume de solução (L)
V_b	Volume de solução padrão de hidróxido de sódio (NaOH) gasto do branco
V_{am}	Volume de solução padrão de hidróxido de sódio (NaOH) gasto da amostra
V_t	Volume da solução padrão de ácido clorídrico (HCl)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	17
2.1	OBJETIVO GERAL.....	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	ADSORÇÃO.....	18
3.1.1	O Fenômeno de Transporte de Massa na Adsorção	18
3.1.2	Tipos de Adsorção	19
3.1.3	Isotermas de Adsorção	19
3.2	ADSORVENTES.....	21
3.2.1	Carvão Ativado (CA)	22
3.2.1.1	Processo de Produção do Carvão Ativado (CA)	22
3.2.1.2	Estrutura Molecular do Carvão Ativado (CA)	24
3.2.1.3	Propriedades Físicas do Carvão Ativado (CA)	24
3.2.1.4	Grupos Funcionais da Superfície de CA.....	25
3.2.1.5	Comportamento eletrocinético de CA.....	27
3.3	SURFACTANTES (AGENTES TENSOATIVOS).....	29
3.3.1	Definições e Aplicações	29
3.3.2	Classificação de Surfactantes	30
3.3.2.1	Surfactantes Aniônicos.....	31
3.3.2.2	Surfactantes Catiônicos.....	32
3.3.2.3	Surfactantes Não Iônicos.....	33
3.3.2.4	Surfactantes Anfóteros	33

3.3.3	Efeitos dos Surfactantes Sobre as Propriedades das Soluções.....	34
3.3.4	Adsorção de Surfactante	35
3.3.4.1	Fatores que Afetam a Adsorção do Surfactante em Substratos Sólidos	36
3.4	CROMO HEXAVALENTE.....	38
4	MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1	EQUIPAMENTOS E MATERIAIS	40
4.1.1	Equipamentos	40
4.1.2	Materiais	40
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO CAG COMERCIAL	41
4.2.1	Propriedades Físicas do CAG	41
4.2.2	Grupos Funcionais de Superfície do CAG	41
4.2.2.1	Grupos Ácidos da Superfície do CAG	42
4.2.2.2	Grupos Básicos da Superfície do CAG	42
4.2.3	Ponto de Carga Zero (PCZ) ou (pH_{pzc}) do CAG.....	43
4.2.3.1	Testes Preliminares	43
4.2.3.2	Ponto de Carga Zero (PCZ) do CAG por Titulação Potenciométrica	43
4.3	ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM SISTEMA BATELADA.....	44
4.3.1	Adsorção de Surfactante (LAS) por CAG Comercial	46
4.3.1.1	Determinação das Concentrações de LAS.....	46
4.3.1.2	Adsorção de Surfactante (LAS) em Função da Variação da Concentração Inicial	46
4.3.1.3	Adsorção de Surfactante (LAS) em Função da Variação do Tempo.....	46
4.3.2	Adsorção de Cromo Hexavalente por CAG Comercial.....	47
4.3.2.1	Determinação das Concentrações de Cr(IV)	47
4.3.2.2	Adsorção de Cr(VI) por CAG com e sem Adição de Surfactante (LAS), Tempo de Processo de 24 h.....	47

4.3.2.3	Adsorção de Cromo Hexavalente por CAG com e sem Adição de Surfactante (LAS), Tempo de Processo de 1h.	48
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO CAG COMERCIAL.....	49
5.1.1	Propriedades Físicas do CAG.....	49
5.1.2	Grupos Funcionais de Superfície do CAG.....	49
5.1.3	Ponto de Carga Zero (PCZ) ou (pH_{pzc}) do CAG.....	51
5.2	ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM SISTEMA BATELADA	54
5.2.1	Adsorção de Surfactante (LAS) por CAG Comercial.....	54
5.2.1.1	Resultado da Remoção Percentual do Surfactante em Função da Variação da Concentração Inicial e em Função da Variação do Tempo.....	54
5.2.2	Adsorção de Cromo Hexavalente por CAG Comercial	57
5.2.2.1	Adsorção de Cr(VI) por CAG sem Adição de Surfactante (LAS), Tempo de Processo (24 h)	57
5.2.2.2	Adsorção de Cr(VI) por CAG com Adição de Surfactante (LAS), Tempo de Processo (24 h)	59
5.2.2.3	Adsorção de Cromo Hexavalente por CAG com e sem Adição de Surfactante (LAS), Tempo de Processo (1 h)	61
6	CONCLUSÕES	66
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	67
	REFERÊNCIAS	68
	APÊNDICE A	76
	APÊNDICE B	77
	APÊNDICE C	79

1 INTRODUÇÃO

A contaminação de águas residuárias industriais em ambientes aquáticos é proveniente de lançamentos indiscriminados principalmente de produtos altamente tóxicos que geram ao ambiente um impacto devastador. O tratamento do cromo (VI) de efluente industrial contaminados é de grande interesse devido as limitações do uso das águas naturais. Segundo Namane et al (2005), a poluição da água é um problema muito persistente, a intensiva disposição de diferentes substâncias tóxicas sem controle constitui um perigo real.

Metais pesados são elementos químicos metálicos, de peso atômico, relativamente alto, que em concentrações elevadas são tóxicos a vida, e possuem efeitos deletérios à saúde dos seres humanos e às águas naturais. Os principais metais pesados poluente são Pb, Ni, Cr, Cd, Hg, Cu e Zn, estando presentes nos ecossistemas aquáticos, são muito danosos devido à sua persistência e bioacumulação nas cadeias tróficas. A manifestação dos efeitos tóxicos está associada à dose e pode distribuir-se por todo o organismo, afetando vários órgãos, alterando os processos bioquímicos, organelas e membranas celulares.

Os metais pesados especialmente o cromo hexavalente configura como um dos maiores problemas ambientais, em nível mundial, neste século. O Cromo é um poluente tóxico gerado a partir de inúmeros processos industriais, incluindo a eletrodeposição, beneficiamento de peles (curtumes), soldagem, produção de tintas, pigmentos, vernizes, indústrias de acabamento de metais, entre outros (Sharma; Goyal, 2010). O contato com o cromo pode causar problemas de saúde, desde uma simples irritação a um carcinoma (KHEZAMI; CAPART, 2005). O Cromo existe, no ambiente aquático, principalmente em dois estado: trivalente [Cr(III)] e hexavalente [Cr(VI)]. O cromo hexavalente é a espécie mais tóxica e a hidrólise de Cr(VI) produz, predominantemente as espécies (CrO_4^{2-}), (HCrO_4^{2-}) e ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) dependendo do pH e da concentração do metal em solução (MOHAN; PITTMAN, 2006).

O tratamento de metais pesados a partir de águas residuárias produz resíduos difíceis de tratar, ou são muito dispendiosos, especialmente quando a concentração dos metais no efluente está abaixo de 100 mg/L. De acordo com Babel e Kurniawan (2004), geralmente, águas residuárias provenientes de galvanoplastia, entre outros processos industriais e de tratamentos preliminares, como: coagulação, floculação e precipitação química, apresentam baixas concentrações de Cr(VI), entre 10 – 25 (mg/L).

Segundo Khezami e Capart (2005), técnicas de remoção de muitos metais como co-precipitação, técnicas de membrana, extração por solvente são desafio para remoção de baixas

concentrações do metal como cromo hexavalente. A adsorção tem se mostrado versátil e por isso tem sido muito utilizada. Os adsorventes mais empregados são: alumina, hidróxidos metálicos e carvão ativado.

Adsorção de metais pesados sobre carvão activado é considerada ser mais eficaz, em especial para a remoção de baixas concentrações de íons metálicos (VALIX et al., 2005). O CA tem excepcional capacidade de adsorção proveniente de sua alta área superficial, estrutura do poro e propriedades química de superfície. Esses materiais são efetivos adsorventes de poluentes, portanto de natureza adequada para descontaminação de águas e águas residuárias (FARIA et al, 2008).

A maioria dos carvões ativados, disponíveis comercialmente, é gerada de materiais de baixo custo e alto teor de carbono, tal como a casca do coco, resíduo de agricultura, carvão vegetal, e madeira (WU; PENDLETON, 2001). De maneira geral, materiais de baixo custo estão relacionados àqueles que são abundantes na natureza e requerem pouco ou nenhum processamento prévio para a sua utilização (BUENO; CARVALHO, 2007).

Quando o CA é empregado em meio aquoso, a distribuição da funcionalidade da superfície é de fundamental importância. Os grupos funcionais exibem interações dependente do pH com a água, em que resulta na transformação de sítios ativos. A superfície do CA é modificada no local pelo pH do meio aquoso ou até mesmo por contaminantes ácido/básico que são removido. A remoção das espécies ácido/básico pode assim dar origem para mudar simultaneamente o pH do meio aquoso e da superfície (LÁSZLÓ; TOMBÁ CZ; NOVÁK, 2007; RADOVIC et al, 2000).

A remoção de metais pesados por CA é atribuída à presença dos grupos funcionais de superfície com alto teor de oxigênio. Porém, em carvões comerciais, esses grupos funcionais estão presentes em menor concentração. O aumento da capacidade da adsorção de metais pesados por CA comercial pode tornar o tratamento por adsorção mais atraente economicamente. A modificação da superfície de CA por surfactantes aniônicos e catiônicos é uma técnica bastante utilizada e promove o aumento da capacidade de adsorção dos íons metálicos (zinco, cádmio e cromo) (AHN et al, 2009).

O objetivo deste trabalho é estudar a adsorção de cromo hexavalente, dentro do intervalo de baixas concentrações entre 5 – 20 (mg/L) a partir de soluções de surfactante aniônico alquilbenzeno sulfonato linear (LAS) por carvão ativado granulado (CAG) comercial. Os carvões ativados granulados comerciais são pouco efetivos na remoção de cromo hexavalente, porém na presença do surfactante aniônico (LAS) em solução aquosa sua remoção aumentou consideravelmente. Foram utilizadas técnicas de caracterização, como as

propriedades físicas e químicas do adsorvente. Nos ensaios de adsorção estudou-se a remoção percentual do surfactante e do metal (isolados) e posteriormente a adsorção do metal a partir de soluções de surfactante (LAS). O cromo hexavalente e o surfactante aniônico estudados são contaminantes, normalmente presentes em águas residuárias industriais. Os resultados obtidos neste trabalho se constituem estudos iniciais, para posterior aplicação em estudos de adsorção em colunas de leitos fixos.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é estudar a adsorção de cromo hexavalente, a partir de soluções de surfactante aniônico (LAS) por carvão ativado granulado (CAG) comercial, em sistema batelada.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- I - Determinar propriedades físicas do CAG (área BET, distribuição de granulometria, diâmetro médio, pH);
- II - Determinar os grupos funcionais ácidos e básicos presentes na superfície do CAG;
- III - Determinar o ponto de carga zero (PCZ) do CAG;
- IV - Estudar a adsorção do surfactante (LAS) por CAG;
- V- Estudar a adsorção de cromo hexavalente [Cr(VI)] por CAG com e sem a adição de surfactante (LAS), em sistema batelada.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ADSORÇÃO

3.1.1 O Fenômeno de Transporte de Massa na 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; CHILTON, 1986).

Quando diversos componentes puderem ser adsorvidos, geralmente o sólido é seletivo, o que torna possível fracionar a solução ou mistura. Nesta mistura têm-se duas fases, o componente que está diluído na fase líquida, denominado adsorvato (ou adsorbato) e um sólido denominado adsorvente. Assim quando estas duas fases entram em contato, o composto que está diluído se difunde a partir da fase fluida para a superfície do adsorvente. A força motriz desta difusão é a diferença de concentração do adsorbato presente na fase fluida e a concentração do adsorbato na superfície do material sólido (KLEINÜBING, 2006). A quantidade total adsorvida normalmente varia entre 5 e 30 % do peso do sólido adsorvente, podendo chegar, excepcionalmente a 50 %. Uma vez que, os componentes adsorvidos concentram-se sobre a superfície do sólido, quanto maior a superfície por unidade de massa do sólido, tanto mais favorável será a adsorção (GOMIDE, 1980). A adsorção difere dos processos mais usuais de absorção pelo grau de homogeneidade, no equilíbrio, que existe na fase para a qual as moléculas são transferidas. Na adsorção, as moléculas estão regularmente distribuídas, mas confinadas à superfície dos poros da estrutura sólida, enquanto na absorção as moléculas estão uniformemente misturadas até a escala molecular (COULSON; RICHARDSON, 1979).

O fenômeno da adsorção é conhecido desde o século XVIII, quando se observou que certa espécie de carvão retinha em seus poros grandes quantidades de vapor d'água, o qual era liberado quando submetido ao aquecimento. Nas últimas décadas, com o avanço das pesquisas e do conhecimento na área, bem como o acentuado desenvolvimento registrado na petroquímica, a adsorção passou a ser utilizada como uma operação unitária importante dentro da engenharia química. Atualmente, a adsorção é aplicada em processos de purificação e separação, apresentando-se como uma alternativa importante e economicamente viável em muitos casos (RUTHVEN, 1984).

3.1.2 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 principais de adsorção: adsorção física e adsorção química (CIOLA, 1981).

A adsorção física ou fisissorção 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). Envolve fenômeno de atração por forças de van der Waals (CIOLA, 1981). No interior do sólido, moléculas são completamente circundadas por moléculas similares e, entretanto, sujeitas às forças de equilíbrio. Por causa das forças residuais serem suficientemente fortes, elas podem aprisionar moléculas de soluto com o qual o sólido está em contato. Este fenômeno é chamado de adsorção física (RAMALHO, 1983). Na adsorção física nenhuma ligação é quebrada ou feita, e a natureza química do adsorbato é, portanto, preservada.

Na adsorção química ou quimissorção são formadas ligações químicas entre o adsorvente e o adsorbato, e envolve o rearranjo dos elétrons do fluido que interage com o sólido e a conseqüente formação da ligação química. O adsorbato sofre uma mudança química e é geralmente dissociado em fragmentos independentes, formando radical e átomos ligados ao adsorvente (CIOLA, 1981). Em muitos casos a adsorção é irreversível e é difícil de separar o adsorbato do adsorvente (FOUST et al, 1982).

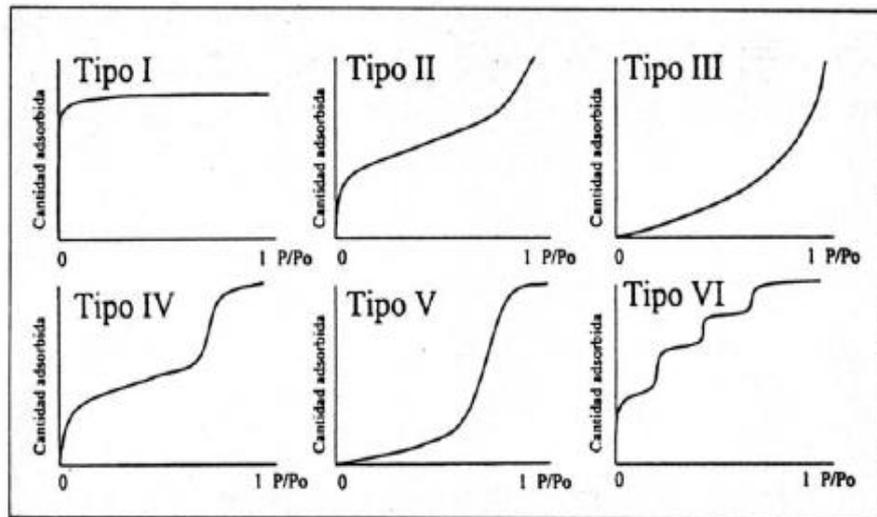
Vários fatores afetam a adsorção, tais como a estrutura molecular ou natureza do adsorvente, a solubilidade do soluto, o pH do meio e a temperatura. A estrutura molecular ou a natureza do adsorvente é particularmente importante no ordenamento do grau de adsorção que pode ocorrer e o tipo e a localização dos grupos funcionais responsáveis pela adsorção afeta sua adsorbabilidade. Além desses fatores, o diâmetro molecular do adsorbato também afeta a adsorção. Compostos com diâmetros moleculares menores têm mais facilidade em difundir-se para o interior do sólido e conseqüentemente a adsorção é maior (MEZZARI, 2002).

3.1.3 Isotermas de Adsorção

A distribuição do adsorbato entre a fase fluida e a fase adsorvida envolve um equilíbrio de fases, que é governado pelos princípios da termodinâmica. Dados de equilíbrio são geralmente reportados na forma de isotermas, que são diagramas mostrando a variação da

concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a pressão parcial ou concentração da fase fluida, em uma temperatura específica. A determinação experimental das isotermas é o primeiro passo no estudo de um novo sistema adsorbato/adsorvente (RUTHVEN, 1984). O Diagrama 3.1 mostra os tipos de isotermas, segundo a classificação da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*).

Diagrama 3.1- Tipos de isotermas, classificação IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*).



Fonte: Rouquerol et al. (1999)

A **isoterma do tipo I** é frequentemente chamada do tipo Langmuir. No caso da adsorção física, a isoterma do tipo I indica a presença de micro poros. A **isoterma do tipo II** é a mais familiar, a teoria de adsorção em multicamada de *Brunauer, Emmett e Teller* (BET) foram desenvolvidas para esse tipo de adsorção. Essa isoterma indica o processo de adsorção em multicamada, sugerindo a presença de superfície não porosa ou macro porosa. O ponto de inflexão ocorre após a formação da primeira camada. Com o aumento da pressão relativa (P/P^0) o sólido ficará coberto por diversas camadas até que, na saturação, seu número será infinito. A **isoterma do tipo III** origina-se de superfícies não porosas ou macro porosas que interagem muito fracamente com as moléculas de adsorvente, caracterizadas, principalmente, por calores de adsorção inferiores ao calor de liquefação do adsorbato. Conforme a adsorção procede, a adsorção adicional é facilitada porque a interação do adsorbato com a camada adsorvida é maior do que a adsorção com a superfície do adsorvente. A isoterma do tipo IV fornece informações úteis sobre a estrutura de mesoporos através da histerese, que é a não sobreposição da seção da adsorção e da dessorção. A primeira inclinação (sob baixos valores de P/P^0) corresponde à cobertura de uma monocamada. A segunda inclinação mostra a

adsorção devido à condensação capilar. As isotermas dos tipos IV e V são características da adsorção, cujas interações entre o adsorvente e o adsorbato são fracas. A isoterma do tipo VI, é pouco freqüente, ocorre para sólidos não porosos (ex. adsorção de gases nobres em carbono grafitizado) (ROUQUEROL et al, 1999; RUTHVEN, 1984).

As isotermas podem ser representadas por modelos simples que relacionam diretamente a massa de adsorbato no adsorvente em função da pressão parcial ou concentração da fase fluida. Os modelos matemáticos mais utilizados no estudo da adsorção monocomponente são os modelos de *Langmuir* e de *Freundlich* (KLEINÜBING, 2006). A maior vantagem desses modelos é a sua simplicidade; entretanto, ambos não predizem diversos fatores importantes, tais como pH e força iônica, para adsorção na fase líquida (CHEN; YIACOUMI, 1997).

A massa do adsorbato removida pelo adsorvente pode ser calculada empregando-se o balanço de massa, conforme as Equações 3.1 a 3.5 (SOUZA, 2008).

$$q_e = \frac{C_i V}{W} \int_0^t (1 - C_e / C_i) dt \quad (3.1)$$

$$q_e = \frac{C_i V}{W} (1 - C_e / C_i) \quad (3.2)$$

$$q_e = \frac{C_i V}{W} - \frac{C_i C_e V}{C_i W} \quad (3.3)$$

$$q_e = \frac{C_i V}{W} - \frac{C_e V}{W} \quad (3.4)$$

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) V}{W} \quad (3.5)$$

Onde: q_e , quantidade de metal adsorvida na fase sólida (mg do adsorbato/g do adsorvente); V , volume de solução (L); W , massa de adsorvente (g); C_i , concentração inicial do adsorbato na fase líquida (mg/L) e C_e , concentração de equilíbrio do adsorbato na fase líquida (mg/L).

3.2 ADSORVENTES

Franchi (2004) apud Souza (2008) define os adsorventes como sendo substâncias naturais ou sintéticas com estrutura cristalina, cuja superfície interna dos poros é acessível a

uma combinação seletiva entre adsorvente e adsorbato. Segundo esse autor, as forças atrativas presentes, que se estabelecem entre o material adsorvente e adsorbato são mais fracas e menos específicas que as resultantes de uma ligação química.

Os adsorventes comerciais incluem os materiais porosos tradicionais (aluminas ativadas, argilas ativadas, sílica gel e carvão ativado), bem como materiais mais recentes como aluminosilicatos cristalinos ou zeólitas. Há, porém uma grande diferença entre esses materiais. Os adsorventes tradicionais possuem uma distribuição de tamanhos de poros e a extensão da distribuição do tamanho dos poros, é controlada durante a manufatura desses materiais. O tamanho de poro (microporoso) de um adsorvente zeolítico é controlado pela estrutura do cristal e não há distribuição de tamanho de poros (RUTHEVEN, 1984).

3.2.1 Carvão Ativado (CA)

Dentre os vários tipos de materiais adsorventes frequentemente utilizados o carvão ativado é o mais popular e tem sido tradicionalmente usado na remoção de odor, sabor e cor, causados pela presença de traços de poluentes de misturas gasosas e líquidas, além da aplicação no tratamento de efluentes em geral (ALVES, 2007 apud SOUZA, 2008).

A princípio, qualquer material com alto teor de carbono, denominado de agente precursor (AP) pode ser transformado em (carvão ativado) CA, por exemplo, cascas de coco, carvões minerais (antracita, betuminosos, linhito), turfas, madeiras e resíduos de petróleo. Atualmente, materiais residuais (resíduos de outros setores industriais) são utilizados como agentes precursores, os caroços e cascas de oliva, cereja, damasco, pêsego, azeitonas e ossos de animais. Em torno de 1/3 da produção mundial de C.A. é de origem vegetal, sendo esta proporção muito maior nos Estados Unidos da América e na Europa (CLAUDINO, 2003). No Brasil, predominantemente, empregam-se madeira, carvão betuminoso e sub-betuminoso, osso e casca de coco (VALENCIA, 2007).

3.2.1.1 Processo de Produção do Carvão Ativado (CA)

O carvão ativado é normalmente, obtido por decomposição térmica de materiais carbonáceos seguida pela ativação térmica/física (empregando-se vapor ou dióxido de carbono) sob altas temperaturas (700 – 1100 °C) ou ativação química consiste na introdução de aditivos inorgânicos (ex. ácido fosfórico, hidróxido de potássio, cloreto de zinco, entre outros) (RUTHEVEN, 1984).

A primeira etapa de preparação do CA é a carbonização. Esta etapa consiste na decomposição térmica do AP por pirólise. Este processo geralmente ocorre em fornos

rotativos e temperaturas inferiores a 800°C, em fluxo contínuo de um gás tipo N₂. Durante a carbonização os elementos hidrogênio, oxigênio, traços de enxofre e nitrogênio, são removidos na forma gasosa. Os átomos liberados de carbono elementar são agrupados dentro de formações cristalográficas conhecidas como cristalinicos grafiticos elementares, o arranjo desses cristalinicos é irregular e apresenta interstícios livres entre eles (SOUZA, 2008).

A ativação refina a estrutura dos poros. A matéria prima (AP) e o método de ativação utilizado para a produção do carvão ativado determinam os grupos funcionais da superfície do adsorvente. A química da superfície do CA também depende das condições de ativação e temperaturas empregadas (MOHAN; SINGH, 2005). A ativação térmica ou física envolve carbonização a 500 - 600 °C para eliminar substâncias voláteis seguida por gaseificação empregando gás oxidante, como dióxido de carbono, vapor de água ou gases de combustão a 800 - 1000 °C com o objetivo de desenvolver a porosidade e a área superficial do CA. A ativação química envolve a incorporação de aditivos inorgânicos ao AP (antes da carbonização), tais como: cloreto de zinco ou ácido fosfórico, sais de amônio, boratos, óxidos de cálcio, sais de níquel, ácidos (clorídrico, sulfúrico e nítrico). As diferenças básicas entre a ativação física e a química são: o número de estágios requeridos e a temperatura de ativação. A ativação química ocorre em um único passo, enquanto a ativação física emprega dois passos (carbonização e ativação). As temperaturas da ativação física são, em torno de (800 - 1000 °C), mais elevadas que as temperaturas utilizadas na ativação química (200 - 800 °C) (MOHAN; PITTMAN, 2006).

De acordo com a classificação de Steenberg os carvões ativados podem ser ácidos ou básicos: a) carvões ativados ácidos: são ativados sob temperaturas de 200 - 400 °C, são denominados carvões-L, geralmente desenvolvem óxidos ácidos em sua superfície e em solução baixos valores de pH, adsorvem base e são hidrofílicos, exibem potencial zeta negativo; b) carvões ativados básicos: são ativados em temperaturas de 800 -1000 °C e são denominados de carvões-H desenvolvem óxidos básicos e sua superfície e produzem a elevação do pH quando em solução, adsorvem ácidos e exibem potencial zeta positivo (MOHAN; PITTMAN, 2006).

As formas mais comuns de comercialização de carvões ativados são: carvão ativado em pó (PAC) e carvão ativado granular (GAC), sendo este último o de maior demanda na atualidade, pois permite um processo contínuo mediante sua utilização em colunas. Assim a seleção de um determinado carvão ativado para a retenção de um soluto em particular deve considerar, além de um elevado valor de superfície específica aparente, uma concordância entre o tamanho dos poros do adsorbato, da existência de poros de transporte (distribuição do

tamanho dos poros) que facilitam os fenômenos de difusão e finalmente grupos funcionais na superfície (sítios de adsorção) que tenham afinidade com o adsorbato (SOUZA, 2008).

3.2.1.2 Estrutura Molecular do Carvão Ativado (CA)

O carvão ativado é uma forma amorfa do grafite, que apresenta elevada porosidade e exibe uma ampla distribuição de tamanhos de poros. Os carvões ativados (CA) apresentam uma forma micro cristalina, constituída por cristalitos formados por planos grafíticos paralelos, que não são perfeitamente alinhados, relativamente ao seu eixo perpendicular comum. Os cristalitos são orientados aleatoriamente, resultando numa estrutura altamente desordenada, que após processamento têm aumento da porosidade interna. Esta estrutura depende do agente precursor (AP) e do tratamento a que este foi submetido. Os espaços entre os planos grafíticos que compõem os cristalitos, constituem a estrutura micro porosa do CA (VALENCIA, 2007). As propriedades adsorptivas desse material são atribuídas a sua estrutura micro porosa e alto grau de reatividade de sua superfície (MOHAN; PITTMAN, 2006).

3.2.1.3 Propriedades Físicas do Carvão Ativado (CA)

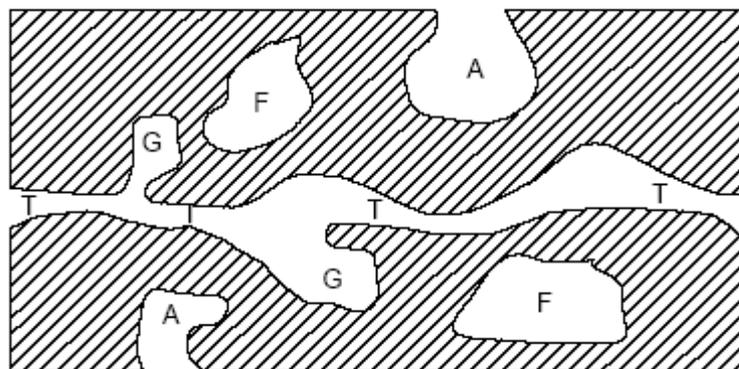
Os Carvões ativados são avaliados por suas propriedades físicas e além de testes empíricos da sua capacidade de adsorção. As propriedades físicas mais comuns são: (MUCCIACITO, 2006).

Área superficial específica: a determinação experimental da área da superfície total 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/adsorbato, 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 (SUZUKI, 1990; apud FERNANDES, 2005)

Porosidade: 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; FERNANDES, 2005): quanto à forma - utiliza-se a expressão poro aberto ou poro fechado para designar buracos em materiais sólidos, o primeiro correspondendo a buracos com comunicação com superfície externa e o segundo correspondendo a um buraco isolado, conforme mostrado no Esquema 3.1. 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 (SOARES, 2001; FERNANDES, 2005) e quanto à dimensão do poro - a porosidade de um material exerce influência sobre algumas de suas propriedades físicas, tais como densidade, condutividade térmica e resistência mecânica. Como consequência, o controle da estrutura porosa é de grande importância, por exemplo, no desenvolvimento de adsorventes industriais, entre outros materiais porosos (FERREIRA et al, 2007; ROUQUEROL et al, 1999). A IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) recomenda uma classificação para as faixas de tamanho, considerando as propriedades de adsorção. Assim, têm-se: microporos (< 2 nm); mesoporos (2- 50 nm) e macroporos (> 50 nm). Vários autores têm reiterado que tais limites de tamanho são, até certo ponto, artificiais, na medida em que resultam dos limites das técnicas de caracterização (ROUQUEROL et al, 1999).

Esquema 3.1 - Tipos de poros em um sólido quanto a forma: (T) poro de transporte, (A) poro aberto, (F) poro fechado e (G) poro tipo gaiola.



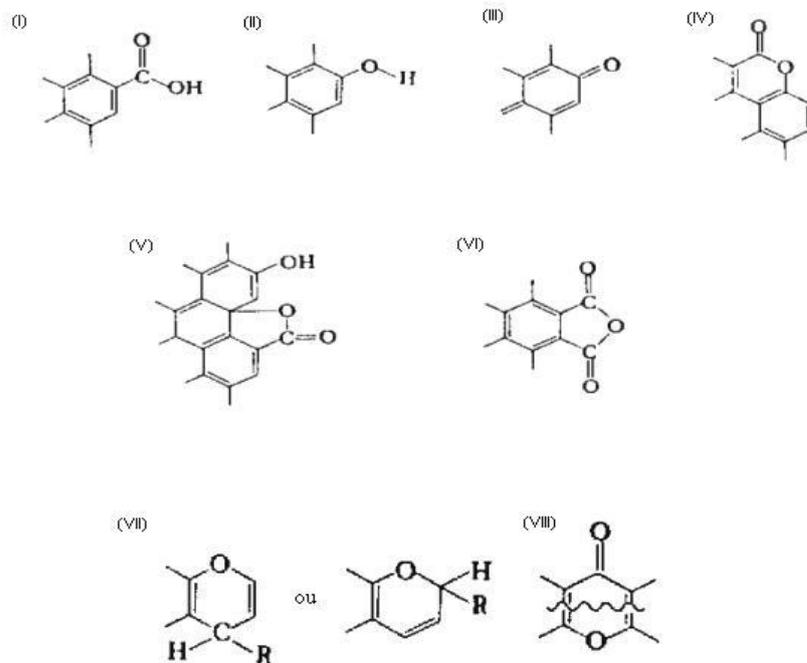
Fonte: Gregg e Sing (1982)

3.2.1.4 Grupos Funcionais da Superfície de CA

A química da superfície de carvões ativados depende essencialmente de seu conteúdo de heteroátomos, principalmente de seu conteúdo em compostos complexos de oxigênio presentes na superfície. Esses compostos determinam a carga da superfície, sua hidrofobicidade e a densidade eletrônica das camadas grafênicas. Assim, quando um sólido

como o carvão ativado é imerso em uma solução aquosa, este desenvolve uma carga de superfície que pode ser originada a partir da dissociação dos grupos da superfície do sólido ou a partir da adsorção de íons da solução (RADOVIC et al, 2000). Entre os heteroátomos presentes na superfície dos carvões ativados, o mais importante desses elementos é o oxigênio, que pode estar ligado na forma de vários grupos funcionais, conforme mostrado na Ilustração 3.1 (BOEHM, 2002).

Ilustração 3.1- grupos de superfície de caráter ácido: (i) carboxílico; (ii) fenólico; (iii) quinona; (iv) lactona normal; (v) lactona tipo fluorescência; (vi) anidrido originado de grupos carboxílicos vizinhos.
grupos de superfície de caráter básico: (vii) cromeno; (viii) pirano.



Fonte: Boehm (2002)

Os grupos funcionais podem afetar a capacidade de adsorção e podem ser modificados por tratamento térmico e químico (JUNG et al, 2001). Esses tratamentos fixam a quantidade de complexos de oxigênio na superfície do adsorvente. As superfícies ácidas são caracterizadas pela presença de grupos funcionais como: grupos carboxílicos, grupo fenol, grupo carbonilo, grupo anidrido carboxílico, grupo ciclo peróxido. Por outro lado, a superfície básica é formada em atmosfera inerte em temperaturas acima de 700°C; esta superfície caracteriza o CA do tipo [H]. A superfície básica é caracterizada pela presença de grupos

funcionais denominados de cromeno e pirano, conforme mostrado na Ilustração 3.1 (CHEREMISINOFF; ELLERBUSCH, 1978).

Os métodos para a determinação dos grupos funcionais de superfície de CA incluem técnicas titulométricas, espectroscopia de infravermelho, espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS), espectroscopia de dessorção térmica e medidas eletrocinéticas. A identificação dos grupos funcionais por técnicas titulométricas foi desenvolvida por *Boehm* em 1994 (BOEHM, 2002):

Método titulométrico (titulação de sítios de superfície ácida) - as propriedades ácidas da superfície de CA são causadas pela presença de grupos carboxílicos (também sob a forma de seus anidridos cíclicos), lactonas ou lactóis e grupos hidroxila de caráter fenólicos. Esses grupos diferem em sua acidez e podem ser diferenciados pela neutralização com soluções de bicarbonato de sódio (NaHCO), carbonato de sódio (Na₂CO₃) e hidróxido de sódio (NaOH), respectivamente (BOEHM, 2002).

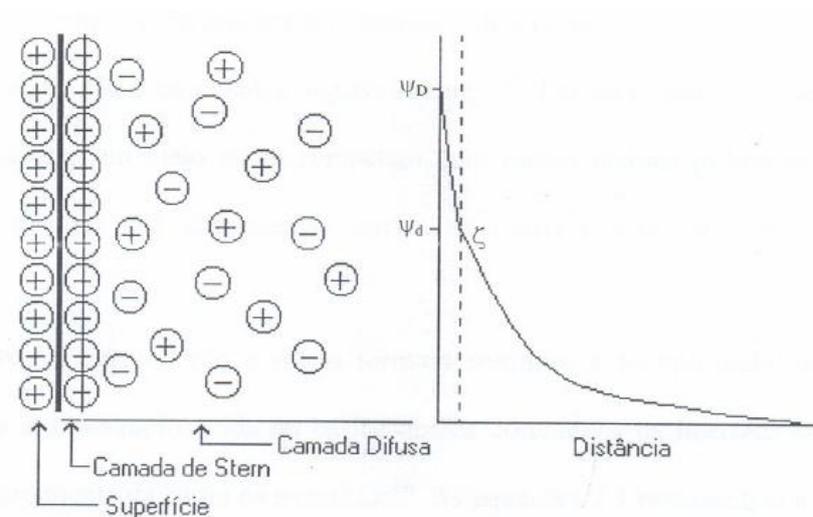
Método titulométrico (titulação de sítios de superfície básica) – embora, a natureza dos sítios ácidos da superfície de carvões ativados seja muito bem compreendida, a origem da basicidade da superfície ainda está em discussão. Uma razão para um comportamento básico de superfícies de carbono pode ser o π basicidade das camadas de grafeno expostos. No entanto, esta basicidade é relativamente fraca.

3.2.1.5 Comportamento eletrocinético de CA

Quando duas fases quimicamente diferentes são colocadas em contato surge uma diferença de potencial elétrico na interface. É consequência da propriedade que muitos materiais possuem de adquirir carga elétrica quando em solução. Esta diferença de potencial é acompanhada por uma separação de cargas, uma vez que a superfície carregada positiva ou negativamente atrai íons de carga oposta e repele íons de mesma carga. A separação de cargas provoca uma distribuição de íons próximos à superfície e origina a chamada dupla camada elétrica. O comportamento da dupla camada elétrica foi estudado por Stern (BALDISSARELLI, 2006). A camada de contra-íons (íons contrários à carga da superfície) é conhecida como “camada de Stern” ou camada compactada. Adjacente à camada de Stern está a camada difusa (co-íons/contra-íons). O plano através do centro de carga dos contra-íons adjacente à superfície é chamado “plano de Stern”. Quando há um movimento da solução (fase líquida), com relação à superfície do sólido, ocorre cisalhamento no plano que faz fronteira entre as camadas de Stern e difusa. O potencial elétrico do plano de cisalhamento está relacionado à mobilidade do sólido e é chamado de potencial zeta (PZ). Os pontos, nos

quais, o potencial zeta e a carga da superfície do sólido tornam-se zero são chamados de ponto isoelétrico (PIE) e ponto de carga zero (PCZ), respectivamente (ALKAN; DEMIRBAS; DOGAN, 2005). O Esquema 3.2 mostra um desenho esquemático da formação da dupla camada de acordo com o modelo de Stern.

Esquema 3.2- Esquema da formação da dupla camada de acordo com o modelo de Stern.



Fonte: Baldissarelli (2006).

O comportamento eletrocinético do carvão ativado em solução é uma das propriedades mais importantes na caracterização deste material. Partindo-se do princípio de que os carvões ativados têm caráter anfótero devido aos vários grupos funcionais na sua superfície e a presença do elétron π , é sempre importante avaliar seu ponto isoelétrico (PIE). Esta medida determina o caráter global da superfície para diferentes valores de pH. O ponto isoelétrico (PIE) é definido como o logaritmo negativo da atividade determinadora de potencial no plano de cisalhamento que é correspondente ao potencial zeta nulo na presença de um eletrólito indiferente. A determinação do potencial zeta (PZ) em diferentes valores de pH permite a obtenção das curvas de potencial zeta e, conseqüentemente, a determinação do ponto isoelétrico (PIE) e avaliação da carga superficial das partículas em estudo. O potencial zeta da maioria das partículas carregadas é dependente do pH da solução, comprimento iônico (adição de eletrólito indiferente), tipos de espécies iônicas presentes em solução, temperatura e tipo de partícula em suspensão (AL-AMDAN; REDDY, 2005).

O ponto de carga zero (PZC) ou pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) desempenha um papel significativo em muitos fenômenos químicos, como: adsorção, interação entre partículas em suspensão coloidal, coagulação, dissolução de minerais, fenômenos eletroquímicos e entre outros. Este parâmetro tem importância e utilidade no estudo da interface mineral-solução, região de importância na química em meio aquoso para a preparação de suporte catalítico (BUENO, 2003; BOURIKAS et al, 2003). O conhecimento do PCZ permite prever a ionização de grupos funcionais de superfícies e sua interação com espécies de metal em solução, por exemplo; em solução de pH superior ao PCZ ou pH_{PCZ} a superfície do sólido adsorvente é carregada negativamente e poderá interagir com espécies metálicas positiva, enquanto que em solução de pH inferior ao PCZ ou pH_{PCZ} a superfície sólida é carregada positivamente e pode interagir com espécies negativa (FIOL; VILLAESCUSA, 2008), ou seja, a $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$, a superfície do carvão torna-se carregado com carga positiva favorável para adsorção de substâncias aniônicas e a $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$ a superfície do carvão torna-se carregado com carga negativa favorável para adsorção de substâncias catiônicas. (CITRANINGRUM; GUNAWAN; ISMADJI, 2007). O ponto de carga zero (PCZ) pode ser determinado por métodos clássicos que se baseiam em titulações potenciométricas. As técnicas de determinação do PCZ mais utilizadas são: técnica de titulação potenciométrica (potentiometric titrations, PT), técnica de titulação de massa (mass titration, MT) e técnica de imersão (immersion technique, IT). A técnica de imersão, geralmente fornece baixa precisão na determinação do PZC (± 1 uni. de pH); a técnica de titulação de massa demanda a utilização de uma grande quantidade do sólido; a técnica de titulação potenciométrica é a mais utilizada, contudo, a mudança do comprimento iônico da solução, em alguns casos, influencia a solubilidade da superfície das partículas (principalmente de óxidos) e conseqüentemente promove alterações das características das partículas sólidas (VAKROS et al, 2002).

3.3 SURFACTANTES (AGENTES TENSOATIVOS)

3.3.1 Definições e Aplicações

Agentes tensoativos (normalmente, referidos como surfactantes) são moléculas anfipáticas, constituídas de uma porção hidrofóbica não polar, geralmente, um hidrocarbonetos de cadeia linear ou ramificada contendo 8-18 átomos de carbono, que está ligada à porção (hidrofílica) iônica ou polar. A cadeia de hidrocarbonetos interage fracamente com as moléculas de água em meio aquoso, enquanto a porção polar ou iônica interage

fortemente com as moléculas de água devido à formação de dipolos. É essa interação com as moléculas de água que torna o surfactante solúvel em água. O equilíbrio entre as porções hidrofóbicas e hidrofílicas das moléculas de tensoativo fornece aos sistemas aquosos propriedades especiais, como a formação de várias interfaces e associação em solução para formar micelas (TADROS, 2005).

A formação de um filme molecular, ordenado nas interfaces, reduz a tensão interfacial e superficial, sendo responsável pelas propriedades únicas dos surfactantes. Estas propriedades fazem os surfactantes serem adequadas para uma ampla gama de aplicações industriais envolvendo: detergência, emulsificação, lubrificação, capacidade espumante, capacidade molhante, solubilização e dispersão de fases. (NITSCHKE; PASTORE, 2002; SCHRAMM, 2005). A aplicação de surfactantes na ciência e na indústria é significativa, em uma série de processos primários, tal como: a recuperação e a purificação de matérias primas em mineração e indústria de petróleo, aumento da qualidade de produtos de acabamento - tintas, cosméticos, farmacêuticos e alimentos. O Quadro 3.1 mostra algumas áreas de aplicação de surfactantes (MYERS, 1992).

Quadro 3.1 Algumas aplicações dos surfactantes.

Indústrias	Bens de consumo
Aplicação na agricultura	Adesivos
Materiais de construção	Fluido de lavagem a seco
Aditivo para cimento	Alimentos e bebidas
Fluidização do carvão	Limpeza doméstica e lavagem
Aditivos de revestimento e nivelamento	Produtos farmacêuticos
Galvanoplastia	Produtos de fotografia
Polimerização em emulsão	Sabonetes shampoos, cremes
Limpeza industrial	Impermeabilizantes
Processo de couro	
Lubrificação	
Liberção de agentes de moldes	
Flotação de minério	
Fabricação de papel	
Recuperação de petróleo	
Preparação de superfície	
Têxteis	

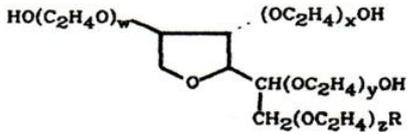
Fonte: Myers (1992)

3.3.2 Classificação de Surfactantes

Do ponto de vista comercial surfactantes são geralmente classificados de acordo com a sua utilização. No entanto, isso não é muito útil, pois essas substâncias têm usos diversos e interpretações equivocadas podem ocorrer. A classificação de surfactantes aceita, cientificamente é aquela baseada em sua dissociação em meio aquoso (SALAGER, 2002).

Um surfactante ou agente tensoativo típico possui a estrutura R-X, onde R é um hidrocarboneto (linear ou ramificado, contendo entre 8-18 átomos de carbono) e X é o grupo polar (ou iônico). Dependendo do grupo X, os surfactantes podem ser classificados como não-iônicos, catiônicos, aniônicos ou anfóteros (MANIASSO, 2001). O Quadro 3.2 mostra a classificação dos tensoativos e alguns exemplos representativos (SCHRAMM, 2005).

Quadro 3.2 Classificação dos surfactantes.

Classe	Exemplos	Estruturas
Aniônico	Estearato de sódio Dodecil sulfato de sódio Dodecil benzeno sulfonato de sódio	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}^-\text{Na}^+$ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^-\text{Na}^+$ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-\text{Na}^+$
Catiônico	Cloreto Laurilamina Trimetil dodecil cloreto de amonio Cetil trimetil brometo de amonio	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$ $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$
Não-iônico	Polioxietileno álcool Alquil fenol etoxilato Polisorbato 80 $w + x + y + z = 20$, $\text{R} = (\text{C}_{17}\text{H}_{33})\text{COO}$ Propileno oxido modificado Polimetilsiloxiano (EO = etilenoxi PO= propilenoxi)	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OH}$ $\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}((\text{CH}_3)_2\text{SiO})_x(\text{CH}_3\text{SiO})_y\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{EO})_m(\text{PO})_n\text{H}$
Anfótero	Dodecil betaína Lauramidopropil betaína Coco amido- 2- hidroxil-Propil sulfobetaína	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SO}_3^-$

Fonte: Schramm (2005)

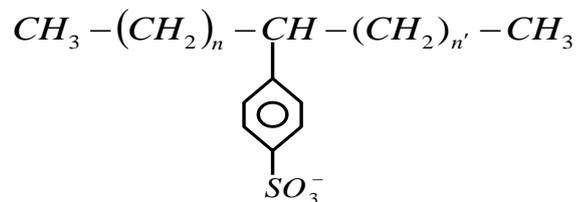
3.3.2.1 Surfactantes Aniônicos

Surfactantes aniônicos se dissociam no meio aquoso, como ânions e cátions anfílicos (o metal alcalino, Na^+ , K^+ ou quaternário amônio). O principal surfactante aniônico sintético surgiu na década de 40, o alquilbenzeno sulfonato (ABS), a partir de precursores derivados do petróleo (benzeno e tetrâmero de propileno) (PENTEADO; EL SCLOUD; CARVALHO, 2006). Eles são os mais comumente utilizados, e incluem os sulfonatos de alquilbenzeno (detergentes), lauril sulfato (agente espumante), di-alquil sulfosuccinato (agente molhante), lignosulfonatos (dispersantes), entre outros (SALAGER, 2002). Carboxilato, sulfonato, sulfato e fosfato são grupos polares de solubilização encontrados em surfactantes aniônicos (ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY, 1978 p.347). Na classe aniônica os compostos mais usados, são os alquilbenzenos-sulfonatos lineares do petróleo, os sulfatos de

aquila das gorduras animais e vegetais (SHREVE; BRINK,1997). Os surfactantes aniônicos representam, cerca de 50% da produção mundial, eles possuem elevada capacidade de formação de espuma e são amplamente utilizados na produção de pasta de dente, sabonete, xampu e detergentes sintéticos (AYRANCI; DUMAN, 2007).

Alquilbenzeno sulfonato linear (LAS) - é um tensoativo aniônico constituído de uma mistura de homólogos e isômeros de posição de cadeias alquiladas lineares variando de C10 a C16 com predominância de C10 a C13 11,12 (Ilustração 3.2). O grupo fenila do LAS pode apresentar substituição em todas as posições dos átomos de carbono da cadeia linear, exceto na posição do carbono-1, podendo formar 26 moléculas diferentes (PENTEADO; EL SCOD; CARVALHO, 2006).

Ilustração 3.2 - Estrutura molecular do LAS



Fonte: Penteadó, El Scoud e Carvalho (2006)

3.3.2.2 Surfactantes Catiônicos

Os surfactantes catiônicos têm, diretamente ligado no último grupo hidrofóbico uma molécula de nitrogênio carregada positivamente (GUPTA; WIESE, 1992).

A porção hidrofóbica do surfactante catiônico transporta carga positiva quando em solução aquosa. A carga positiva consiste um grupo amino ou nitrogênio quaternário. Um simples nitrogênio amino é suficientemente hidrofílico para solubilizar uma gama de detergente hidrófobo em solução ácida diluída, por exemplo, o laurilamine é solúvel em ácido clorídrico diluído. Os compostos de nitrogênio quaternário são bases fortes isto forma essencialmente sais neutros com ácido sulfúrico e clorídrico. (ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY, 1978 p.378).

Os surfactantes catiônicos mais comuns são os haletos de trimetilamônio quaternário, de que é exemplo o brometo de cetiltrimetilamônio. O cloreto de dialquildimetilamônio é um amolecedor catiônico de tecidos. Tendo em geral um poder detergente fraco, não são usados como detergentes domésticos, embora tenham propriedades lubrificantes, condutoras e germicidas (SHREVE; BRINK, 1997).

A característica do surfactante catiônico é a propriedade chave em muitas aplicações em que são excepcionalmente eficazes. Em geral, eles são incompatíveis com os surfactantes aniônicos. A reação de dois grandes íons de carga oposta resulta um sal que é insolúvel em água. Muitos surfactantes catiônicos quaternários benzonoides possuem germicida, fungicida ou atividade algicida. Soluções de tais compostos, isoladamente ou em combinação com surfactantes não iônicos são utilizadas como detergentes, desinfetantes na manutenção de hospital (ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY, 1978 p.378).

3.3.2.3 Surfactantes Não Iônicos

A maioria dos surfactantes não iônicos são polioxyetileno ou polioxypropileno derivados de alquilfenol, ácidos graxos, alcoóis e amidas (GUPTA; WIESE, 1992).

Eles não se ionizam em solução aquosa, pois seu grupo hidrofílico é do tipo não dissociável, como álcool, fenol éter, éster, ou amida. Uma grande parte destes surfactantes não-iônicos hidrofílicos foi fabricada pela presença de uma cadeia glicol de polietileno obtido por policondensação de óxido de etileno. Eles são chamados não-iônicos polietoxilado. Na década passada, o glicosídeo (baseado no açúcar) grupo da cabeça, foi bem introduzido no mercado, por causa de sua baixa toxicidade. Até o grupo lipofílico foi envolvido, eles frequentemente são do tipo alquil ou alquilbenzeno, formado a partir de ácidos graxos de origem natural (SALAGER, 2002). São bons emulsificantes, porém não espumam, por isso a sua aceitação no mercado está mais restrita ao uso de lavanderias, e como amaciantes; tem algum poder germicida (AMIGO, 1998).

3.3.2.4 Surfactantes Anfóteros

Quando uma única molécula do surfactante apresentar-se tanto dissociações aniônicos e dissociações catiônicas é chamado anfotéricos ou zwitteriônico. Este é o caso dos produtos sintéticos como betaínas ou sulfobetaínas e substâncias naturais, tais como aminoácidos e fosfolipídios (SALAGER, 2002).

A principal característica do surfactante anfótero é sobre a sua dependência do pH da solução em que eles estão dissolvidos. Em solução de pH ácido, as moléculas adquirem carga positiva e se comportam como surfactante catiônico, em solução de pH alcalino, elas tornam-se carregada negativamente e se comportam como surfactante aniônico. Os anfóteros mostram excelente compatibilidade com outros surfactantes, formando mistura de micelas. Eles são quimicamente estáveis tanto para ácidos como para álcalis. A mudança de carga com pH dos surfactantes anfóteros afeta suas propriedades, tal com, molhabilidade, detergência,

espumas, etc. Os surfactantes zwitteriônico tem excelentes propriedades dermatológica. Apresentam baixa irritação nos olhos e frequentemente são utilizados em shampoos e outros produtos (cosméticos) de higiene pessoal (TADROS, 2005).

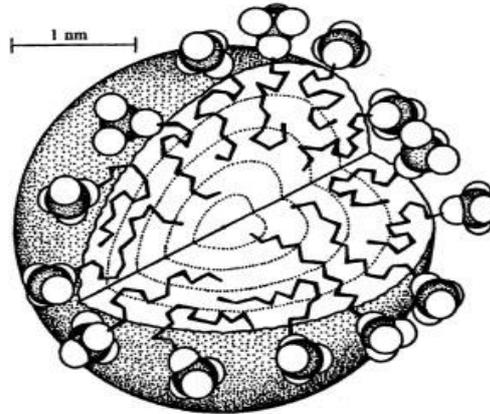
3.3.3 Efeitos dos Surfactantes Sobre as Propriedades das Soluções

Os surfactantes são frequentemente empregados para modificar o meio reacional permitindo solubilizar espécies de baixa solubilidade ou promover um novo meio que pode modificar a velocidade reacional, a posição de equilíbrio das reações químicas e em alguns casos a estereoquímica destas dependendo da natureza da reação, do tipo reativo (eletrofílico, nucleofílico, entre outros) e do tipo e forma (catiônica, aniônica, entre outros) da micela (MANIASSO, 2001).

Em solução aquosa diluída os surfactantes atuam como eletrólitos normais, mas em concentrações mais elevadas o comportamento dessas substâncias é muito diferente. No entanto, todas as propriedades da solução aquosa (interfacial e volume) mostram uma mudança abrupta, em uma determinada concentração, denominada CMC (concentração micelar crítica). Acima da CMC, superfície de íons ativos e moléculas em solução se associam para formar unidades maiores. Estas unidades associadas são chamados de micelas, estruturas de auto-agrupamento, e os primeiros agregados formados são geralmente aproximadamente esféricos (Ilustração 3.3) (TADROS, 2005). As micelas são estruturas cuja porção lipofílica da molécula do surfactante permanece no interior do agregado, enquanto a porção hidrofílica permanece em contato com as moléculas do solvente. Alguns valores de CMC (molar) para surfactantes são (SCHRAMM, 2005) não-aniônicos (10^{-5} - 10^{-4} M), aniônicos (10^{-3} - 10^{-2} M) e anfóteros (10^{-3} - 10^{-1} M), à temperatura ambiente.

Os valores de CMC são importantes em todos os processos industriais de aplicação de surfactante, de processamento mineral para formulações de produtos de higiene pessoal, alimentos, medicamentos e para novas tecnologias de remediação. Neste processo, o surfactante geralmente está muito presente a uma concentração superior à CMC, porque se obtém um maior efeito do surfactante, tanto na redução da tensão interfacial, emulsificação, estabilização da suspensão, como no instrumento de distribuição ou promoção da estabilidade da espuma, é atingida quando uma concentração significativa de micela está presente. A CMC é também de interesse por causa da concentração que antecede os valores de adsorção do surfactante a interface geralmente muito pequena. Isto é, a CMC frequentemente representa a concentração da solução de surfactante próxima da qual adsorção máxima ocorre (SCHRAMM, 2005).

Ilustração 3.3 - Micela esférica para o surfactante dodecil sulfato.



Fonte: Tadros (2005)

3.3.4 Adsorção de Surfactante

A adsorção de surfactante é importante em qualquer aplicação quando o surfactante entra em contato com a superfície ou interface. Adsorção de surfactantes pode gerar efeitos positivos, como a alteração da molhabilidade, ou ser prejudicial, como a perda de superfície da solução. Embora, as propriedades físicas e a composição do sistema (sólido/ líquido) influenciem na adsorção de surfactante, para uma dada aplicação prática, geralmente o principal fator, é o tipo de surfactante utilizado. Há um número de áreas de aplicação onde a adsorção do surfactante é importante, incluindo a flotação de minério, inibição de corrosão, melhoria na recuperação de óleo, remediação de solos, aplicações de limpeza (detergentes). Adsorção do surfactante pode ocorrer devido à interação eletrostática, interação de van der Waals, ligações de hidrogênio, solvatação e dessolvatação de espécies (adsorbato e adsorvente) e ligações hidrofóbicas (SCHRAMM; STANSIUK; MARANGONI, 2003).

Existem diferentes mecanismos pelos quais as moléculas de um surfactante podem adsorver sobre o substrato sólido a partir de soluções aquosas. Em geral, a adsorção envolve íons (simples) e não as micelas. Dentre eles (PARIA; KHILAR, 2004):

Troca iônica: substituição de contra-íons adsorvidos no substrato a partir da solução aquosa por íons do surfactante de carga similar.

Pareamento de íons (emparelhamento de íons): adsorção de íons de surfactante a partir da solução aquosa sobre sítios de cargas opostas não ocupadas (desocupados) por contra-íons.

Ligação hidrofóbica: a adsorção ocorre por este mecanismo quando há atração entre um grupo hidrofóbico da molécula adsorvida e uma molécula presente na solução aquosa.

Adsorção por polarização de elétrons π : quando o surfactante contém elétrons, que contêm núcleos aromáticos; o sólido adsorvente possui sítios fortemente positivos. A atração entre os elétrons de núcleos aromáticos do adsorbato e os sítios positivos do adsorvente resulta em adsorção.

Adsorção por forças de dispersão: adsorção por forças de London-van der Waals entre o adsorbato e o adsorvente, aumenta com o aumento do peso molecular do adsorbato. é importante não só como um mecanismo independente, mas também como um mecanismo complementar dos outros tipos.

3.3.4.1 Fatores que Afetam a Adsorção do Surfactante em Substratos Sólidos

Comprimento da cadeia carbônica do surfactante: de um modo geral, tem-se demonstrado que quanto maior o tamanho da cadeia orgânica da molécula de surfactante, menor será a quantidade adsorvida na saturação. Esse efeito é devido a uma diminuição na CMC, que coincide em vários sistemas com a concentração de saturação (SHINODA et al, 1963).

Adição de eletrólito: a partir da adição de um eletrólito, como cloreto de sódio (NaCl) ou brometo de potássio (KBr), denominado eletrólito indiferente, a adsorção do surfactante por uma superfície carregada com cargas opostas ao do surfactante deverá diminuir. Esse efeito é devido à diminuição da atração entre espécies de cargas opostas sob elevados comprimentos iônicos (ROSEN, 1989).

Potencial hidrogeniônico (pH): uma mudança no pH da fase aquosa pode afetar o processo de adsorção em função do seu efeito na carga da superfície do adsorvente ou no grau de ionização do surfactante. À medida que o pH da fase aquosa diminui, a superfície do sólido irá se tornar mais positiva ou menos negativa em função da adsorção de sítios carregados de prótons da solução, com conseqüente aumento na adsorção de surfactantes aniônicos e a diminuição da adsorção de catiônicos. O inverso ocorre quando se aumenta o pH da solução. A mudança no pH pode afetar as moléculas de surfactantes principalmente aquelas que contêm grupos carboxilados ou grupos amônios não quaternários. Nesses casos uma mudança no pH pode converter um surfactante contendo um grupo iônico, capaz de uma adsorção significativa em sítios de carga oposta, em uma molécula neutra, capaz de adsorver somente por ligação de hidrogênio ou forças de dispersão. A mudança também pode ocorrer em surfactantes não-iônicos, especialmente aqueles contendo cadeias de polioxietileno, que

podem ser protonados, sob baixos valores de pH, resultando em cargas positivas que podem adsorver em substratos carregados negativamente (ATTWOOD; FLORENCE, 1983).

Temperatura: geralmente o aumento de temperatura causa uma pequena diminuição na extensão de adsorção em surfactantes iônicos, porém a mudança é pequena quando comparada às mudanças no pH. No entanto, um aumento na temperatura geralmente resulta em um aumento na adsorção de surfactantes não-iônicos contendo cadeias de polioxietileno como o grupo hidrofílico. Isso pode ser atribuído à diminuição da interação soluto-solvente, isto é, desidratação do grupo polioxietileno com o aumento da temperatura. Avaliando o efeito da temperatura na adsorção de um surfactante, há um possível efeito do ponto *Kraft*, isto é, o aumento repentino da solubilidade do surfactante a certas temperaturas, também deve ser levado em consideração (ATTWOOD; FLORENCE, 1983).

Natureza do substrato sólido (adsorvente): das várias propriedades de um adsorvente, a mais significativas para a adsorção de surfactantes são: a porosidade e a natureza dos grupos funcionais de superfície. No entanto, na maioria dos casos não é possível prever o comportamento do substrato (adsorvente), porém é possível, somente fazer generalizações sobre o comportamento da adsorção a partir da estrutura do adsorvente, juntamente com o conhecimento do seu pré-tratamento e as condições nas quais a adsorção deverá ser conduzida (ATTWOOD; FLORENCE, 1983).

O fenômeno mais frequentemente envolvido na adsorção de surfactante por carvão ativado, é a adsorção física. A adsorção é controlada por muitos fatores, incluindo: a superfície do adsorvente (grau de hidrofobicidade, natureza iônica, raio de curvatura); a estrutura química do surfactante (caráter das porções liofílica e liofóbica das moléculas); propriedades da fase líquida (concentração de eletrólitos) e da temperatura (HOEFT; ZOLLARS, 1996). A adsorção de LAS por carvão ativado ocorre predominantemente por interações hidrofóbicas (SCHOUTEN et al, 2009).

No Quadro 3.3 são mostrados trabalhos científicos de diversos autores sobre a adsorção de surfactante por carvão ativado, e no Quadro 3.4 são mostrados alguns trabalhos científicos relacionados à adsorção de metais pesados e surfactantes por carvão ativado.

Quadro 3.3 – Referências de trabalhos científicos de adsorção de surfactante por carvão ativado.

Surfactante	Adsorvente	Fonte
Não-ionico: Triton X – 100 (TX 100) e Aniônico: Dodecil Sulfato de Sódio (SDS)	CA	Ahn; Woo e Park (2010)
Aniônico: Alquil benzeno sulfonato linear(LAS)	CA	Schouten et al. (2009)
Aniônico: Benzeo sulfonato (BS),p-tolueno sulfonato(TS),4-Octilbenzeno sulfonato (OBS) e Aniônico: 4-dodecilbenzeno sulfonato (DBS)	CA	Ayranci e Duman (2007)
Não-ionico: Triton X – 100 (TX 100)	CA	Ahn et al.(2007)
Aniônico: Alquil benzeno sulfonato linear (LAS) e Alfa olefina sulfonato (AOS)	CA	Schouten, et al. (2007)
Mistura de surfactante catiônico/aniônico: Octiltriethylamônio/Dodecilbenzenosulfonato de sódio (OTEAB/SDBS) e Cloreto de dodecilpiridina/Octanosulfonato de sódio (DPC/SOS)	CA	Xiao et al. (2005)
Aniônico: Alquil benzeno sulfonato linear (LABS) e Catiônico: Brometo de cetil trimetil amônio (CTAB)	CA	Basar et al.(2004)
Aniônico: Alquil benzeno sulfonato linear (LABS) e Dodecil benzeno sulfonato (DBS)	CA	Zor (2004)
Catiônico: Brometo de cetil trimetil amônio (CTAB) e Aniônico:Alquil benzeno sulfonato linear (LABS)	CA	Basar et al.(2003)
Não-ionico: Triton X – 100 (TX 100)	CA	González-Garcia et al. (2001)
Aniônico: Ácido dodecanoico(C ₁₂) e ácido octanoico(C ₈)	CA	Wu e Pendleton (2001)

Quadro 3.4 – Referências de trabalhos científicos de adsorção de metais pesados e surfactante por carvão ativado.

Surfactante	Adsorvente	Metal	Fonte
Aniônico: Dodecil Sulfato de Sódio (SDS); Não-ionico:Triton X – 100 (TX 100)	CA	Cd(II)	Ahn, et al. (2009)
Aniônico: Dodecil Sulfato de Sódio (SDS)	CA	Cd(II)	Ahn, et al. (2009)

3.4 CROMO HEXAVALENTE

Os metais pesados ocorrem em formação de rochas, minérios e também há uma faixa de formação de concentrações normais destes elementos em solos, águas, sedimentos e organismos vivos. A poluição provoca um aumento anormal da concentração desses metais aos níveis normais de formação. Esses metais são largamente usados em equipamentos eletrônicos, máquinas e artefatos da vida cotidiana assim como em aplicações de alta tecnologia. Neste caso, eles tendem a estender-se no meio ambiente por uma vasta disposição de fontes antropogênicas, assim como, processos geoquímicos naturais (AMORIM, 2000). A

presença de metais pesados em rios e lagos são responsáveis por vários problemas de saúde de animais, plantas e seres humanos (TATY-COSTODES et al, 2003).

Os processos industriais que produzem efluentes líquidos ricos em metais pesados são (MOHAN; PITTMAN, 2006): indústria automobilística, polpa de papel e celulose, refino de petróleo, têxtil, produtos químicos orgânicos e inorgânicos, produção de aço, fertilizantes, plásticos, galvanoplastia, drenagem ácidas de minas, minas, vidro, produção de gasolina, curtume, entre outras.

A hidrólise do Cr(VI) produz, predominantemente as espécies: CrO_4^{2-} , HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Para valores de pH da solução, em torno de (1,0) ocorre a espécie (ácido crômico, H_2CrO_4); entre os valores de pH (1,0 e 6,0) predomina a espécie (íon cromato hidrogenado, HCrO_4^-) e acima de pH=6,0 predomina a espécie (íon cromato, CrO_4^{2-}) (MOHAN; SINGH, 2005). Os composto de Cr(VI) são mais tóxicos que os composto de Cr(III), pois apresentam alta solubilidade e mobilidade em água. As formas mais tóxicas, móveis e solúveis do cromo hexavalente em solos são o cromato e dicromato (MOHAN; PITTMAN, 2006).

Várias tecnologias de tratamento têm sido utilizadas para a remoção de Cr(VI) a partir de águas residuárias. Métodos comuns envolvem: precipitação química, troca iônica, separação por membrana, extração por solvente, ultrafiltração, flotação, eletrocoagulação, precipitação, sedimentação, extração eletrocinética, precipitação eletroquímica, fitoremediação, osmose reversa, diálise, eletrodiálise, redução, evaporação, cementação, diluição, adsorção, entre outras. O processo de precipitação mais frequentemente empregado, inclui precipitação de hidróxidos, sulfitos, carbonatos e fosfatos. As desvantagens da precipitação são a produção de lodo e o custo dos reagentes químicos. A troca iônica é considerada a melhor alternativa, porém, esta tem um elevado custo operacional.

A adsorção é uma técnica efetiva para a remoção de cromo em águas residuárias. A adsorção seletiva por materiais biológicos, óxidos minerais, polímeros, resinas, carvão ativado têm se mostrado bastante eficiente na remoção de Cr(VI). De maneira geral, o carvão ativado é o adsorvente mais utilizado no tratamento de águas residuárias (LIU et al, 2007; UYSAL; AR, 2007). Muitos pesquisadores têm sugerido a utilização do carvão ativado como adsorvente e citam que o pH e a concentração da solução de cromo afeta a qualidade da adsorção e a taxa de remoção do metal (ZHAO et al, 2005). Na literatura há um grande número de estudos sobre adsorção de Cr(VI), empregando inúmeros tipos de adsorventes. Contudo, dois trabalhos científicos destacam-se Mohan e Pitman (2006) e Kurniawan et al, (2006), pois são revisões da maioria dos trabalhos científicos publicados sobre a adsorção do referido metal.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Processos Ambientais (Grupo de Processos Ambientais, GPA/FEQ/ITEC) da Universidade Federal do Pará. O carvão ativado granulado (CAG) é de origem comercial.

4.1 EQUIPAMENTOS E MATERIAIS

4.1.1 Equipamentos

Agitador magnético: marca Quimis, sem aquecimento.

Balança analítica: marca Mettler Toledo; modelo: AB 204; capacidade: 210g; sensibilidade: 0,001mg.

Balança gehaka: modelo: BG 2000 - série: 604305. Carga mínima: 0,25 g ;carga máxima: 2020 g; divisão: 0,01 g

Banho termostático de imersão: Haake SWB 20

Papel de filtro Millipore: pré-filtro AP-15 em microfibras de vidro

Espectrofotômetro: marca Biospectro. Modelo SP-220.

Estufa de secagem: marca Fanem; modelo: 315 S.E.

Manta aquecedora: marca Quimis.

Mesa agitadora: marca B. Braun Biotech International; modelo Certomat MO; 110V.

pH-metro: marca: Schott; Modelo: Handylab 1; 110V.

pH-metro: marca Hanna – Modelo pH 21 pH / mV meter

Outros materiais: Reagentes químicos, balões volumétricos, buretas, erlenmeyers, béqueres, micropipetas, pipetas, provetas, bastões de vidro, etc.

4.1.2 Materiais

Os materiais utilizados neste estudo foram: carvão ativado granulado (CAG) e dicromato de potássio P.A. ($K_2Cr_2O_7$) adquiridos da empresa LABSYNTH produtos para laboratórios Ltda; ácido alquilbenzeno sulfônico ou ácido alquil sulfônico 90% (LAS), produzido pela empresa TEBRÁS Tensoativos do Brasil Ltda, entre outros reagentes químicos e vidrarias.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO CAG COMERCIAL

4.2.1 Propriedades Físicas do CAG

As propriedades físicas do adsorvente (CAG) determinadas, bem como, as metodologias de caracterização utilizadas são mostradas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1- Metodologias empregadas na determinação de propriedades físicas do CAG.

Propriedades	Metodologia
Área superficial específica, S_e (m ² /g)	Medidor de área superficial BET– <i>Brunauer/Emmet/Teller</i> – <i>Quantachrome Instruments v2.1</i> . Esta análise foi realizada no Laboratório de Catálise e Oleoquímica do Instituto de Ciências Exatas e Naturais / PPQ.
Distribuição granulométrica (diâmetro médio de Sauter, mm)	Norma ASTM D 2862/97 Classificação por peneiramento, empregando-se peneiras da série <i>Tyler</i> , e agitação por 30 minutos.
Determinação do pH	Norma ASTM D3838/05

Previamente, a sua utilização nos ensaios experimentais, o CAG foi submetido ao seguinte tratamento: lavagem com água destilada, fervura durante três horas em água destilada, e secagem em estufa a 120 °C durante vinte quatro horas. Após resfriamento, o carvão foi armazenado em recipiente plástico até a sua utilização. As amostras do CAG utilizadas eram submetidas à secagem, em estufa a 105 °C, por 24 horas. Esta metodologia foi executada conforme (ABDESSEMED; NEZZAL,2002; SOUZA et al, 2008).

4.2.2 Grupos Funcionais de Superfície do CAG

Amostras de CAG foram analisadas pelo método de *Boehm* (BOEHM, 1994; CONTESCU et al, 1996), cujo princípio da determinação é a neutralização dos grupos ácidos empregando-se soluções de bicarbonato de sódio (NaHCO₃), carbonato de sódio (Na₂CO₃) e hidróxido de sódio (NaOH) e a neutralização dos grupos básicos com a solução de ácido clorídrico (HCl).

O método de *Boehm* utiliza bases de diferentes forças para distinguir entre a funcionalidade da superfície de várias forças ácida. É aceito geralmente, que uma solução de bicarbonato de sódio NaHCO₃ (pK_{NaHCO₃} = 6,37) neutraliza unicamente os grupos carboxílicos presentes na superfície do carvão ativado; uma solução de carbonato de sódio Na₂CO₃

($pK_{Na_2CO_3} = 10,25$) neutraliza os grupos carboxílicos e os grupos lactonas, e uma solução de hidróxido de sódio NaOH ($pK_{NaOH} = 15,74$) neutraliza os grupos: carboxílicos, lactonas e fenólicos (CONTESCU et al ,1996; BANDOSZ, 1999).

4.2.2.1 Grupos Ácidos da Superfície do CAG

Os ensaios foram realizados em duplicata, utilizando erlenmeyers de 125 mL com 5,00 g de CAG em 50 mL da solução padrão. As soluções padrão utilizadas foram de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 N; bicarbonato de potássio ($KHCO_3$) 0,1 N e carbonato de sódio (Na_2CO_3) 0,1N. Os erlenmeyers foram fechados com filme plástico (PVC) e submetidos à agitação em uma mesa agitadora (140 rpm/24 h./ 27 °C temp. ambiente). Em seguida a suspensão foi filtrada sob vácuo (filtro Millipore 0,45 μ m). Uma alíquota de 10,00 mL de cada uma das bases foi titulada empregando-se solução de ácido clorídrico (HCl) 0,1 N, fenolftaleína como indicador e sob agitação em agitador magnético por titulação de retorno. Para cada solução, uma das soluções alcalinas empregadas foi preparada uma amostra em branco (sem o adsorvente), titulada da mesma forma que as amostras com o adsorvente.

4.2.2.2 Grupos Básicos da Superfície do CAG

Os ensaios foram executados em duplicata, utilizando 2,00 g de CAG; 20 mL de solução padrão de ácido clorídrico (HCl) 0,1 N em erlenmeyer de 125 mL. Os erlenmeyers foram fechados com filme plástico (PVC) e submetidos à agitação em mesa agitadora (140 rpm/ 24 h.), a temperatura ambiente (27 °C). Em seguida a suspensão foi filtrada (filtro Millipore 0,45 μ m). A solução foi titulada empregando-se solução padrão de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 N e fenolftaleína como indicador, sob agitação em agitador magnético (Quimis). Uma amostra em branco (sem o adsorvente) foi preparada e titulada de maneira similar à amostra com o adsorvente.

Para a determinação dos grupos ácidos e dos grupos básicos presentes na superfície do CAG a Equação (4.1) foi utilizada para o cálculo (BASSET et al, 1981).

$$\text{mEq. dos grupos} = V_t(\text{ml}) \times N_b \times (V_b - V_{am}) / V_{al} \quad (4.1)$$

Onde: V_{am} e V_b , volumes de soluções padrão de NaOH gastos nas titulações das amostras e branco, respectivamente (mL); V_t , volume de solução padrão de HCl (mL); V_{al} , volume da alíquota do filtrado tomado para a titulação (mL); N_b , concentração da solução de NaOH.

4.2.3. Ponto de Carga Zero (PCZ) ou (pH_{pzc}) do CAG.

A metodologia utilizada nesta determinação foi a técnica de titulação potenciométrica (TP), método do deslocamento do pH, conforme Bourikas et al. (2003) e Vakros et al. (2002).

4.2.3.1 Testes Preliminares

Foram realizados testes preliminares para a determinação dos volumes de solução padrão de (HCl) 0,1 M necessários para neutralizar o pH de equilíbrio das suspensões. As suspensões foram preparados em frascos erlenmeyers (125 mL), com 2,5 g de CAG e 50 mL de uma solução constituída de (NaOH 0,1 M; NaCl 0,1 M; água destilada) de pH, em torno de (12,0). Foram utilizados os comprimentos iônicos (NaCl 0,1M e 0,001 M) e sua respectivas amostras em branco (NaOH 0,1 M; 2,5 g de CAG; água destilada). As suspensões foram submetidas à agitação por 24 horas em uma mesa agitadora (140 rpm) e temperatura ambiente (27 °C) até pH constante entre (9,9 - 10,0). Após o equilíbrio, as suspensões foram filtradas (filtro Millipore 0,45 μm). Em seguida foram adicionados volumes variados de solução padrão de HCl (0,1 M) empregando-se micropipetas (100 μL e 1000 μL), sob agitação (agitador magnético) na solução resultante e com um tempo de espera de 2 minutos, para cada volume de titulante foram medidos os correspondentes valores de pH, até um valor próximo de 2,0; empregando-se pH-metro (Scotch) calibrado com soluções tampão Merck. Obtiveram-se, os seguintes volumes de titulante de acordo com o comprimento iônico da solução: 43 valores para (NaCl 0,1 M) e 32 valores para (NaCl 0,001 M). A partir dos resultados obtidos reuniram-se os valores (volumes de titulante) de cada uma das suspensões, totalizando 12 valores ou volumes e seus respectivos valores de pH para a realização dos ensaios experimentais. Segundo Robles e Regalbuto (2004) são necessários, pelo menos onze pontos para definir a curva de titulação potenciométrica.

4.2.3.2. Ponto de Carga Zero (PCZ) do CAG por Titulação Potenciométrica

Os ensaios foram realizados empregando-se: 2,5 g de CAG e 50 mL de uma solução constituída de (NaOH 0,1 M; NaCl 0,1 M; água destilada) de pH, em torno de (12,0). Foram preparadas 12 suspensões para cada uma das concentrações do eletrólito (NaCl 0,1; 0,01 e 0,001 M), 36 ensaios no total. As suspensões foram submetidas à agitação por 24 horas em uma mesa agitadora (140 rpm) até pH constante. Após o equilíbrio as suspensões foram filtradas (filtro Millipore 0,45 μm) e tituladas potenciometricamente por solução padrão de (HCl) 0,1 M; empregando-se pH-metro (Scotch) calibrado com soluções tampão Merck, sob agitação (agitador magnético) por 2 minutos até pH constante. Conforme, os resultados dos

testes preliminares (item 4.2.3.1) foram definidos 12 volumes de solução de titulante (solução padrão de HCl 0,1 M) a serem utilizados para obter 12 pontos de neutralização de cargas do adsorvente para cada solução de eletrólito (NaCl). Nos ensaios de determinação do PCZ, segundo Bourikas et al. (2003), cada volume de titulante deve ser adicionado a uma suspensão.

As Equações 4.2 a 4.4 foram empregadas para o cálculo da densidade de carga superficial do CAG (KHAN; SARWAR, 2007; MUSTAFA et al, 2002).

$$\sigma_0 = (F.V/w.S) \times (C_A - C_B + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]) \quad (4.2)$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] \quad (4.3)$$

$$\text{pOH} + \text{pH} = 14 \quad (4.4)$$

Onde: σ_0 , densidade de carga superficial ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$); F , constante de Faraday (C/mol^{-1}); C_A e C_B , respectivamente a concentração de ácido (HCl 0,1 M) e base (NaOH 0,1 M) (mol/L); $[\text{H}^+]$ e $[\text{OH}^-]$, concentração dos íons hidrogênios e hidroxila (mol/L); w , massa de CAG (g); V , volume de suspensão utilizado (L); S , área da superfície específica do CAG (m^2/g).

4.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM SISTEMA BATELADA

Realizaram-se os seguintes ensaios de adsorção:

a) adsorção do surfactante (LAS) pelo CAG comercial a partir de soluções aquosas, sem a presença do metal, em função da variação concentração inicial do surfactante e da variação do tempo, tempo de processo 24 h.

b) adsorção do cromo hexavalente por CAG comercial de soluções aquosas (sem e com a adição de surfactante), tempo de processo 24 h.

c) adsorção de cromo hexavalente a partir de soluções aquosas (sem e com adição de surfactante), tempo de processo 1 h.

Inicialmente realizaram-se os ensaios de adsorção para verificar o percentual de remoção do surfactante por CAG comercial de soluções aquosas. Posteriormente foram realizados os ensaios de adsorção do metal em água e do metal a partir de soluções de

surfactante de diferentes concentrações. Contudo, destes ensaios, somente a concentração do metal foi analisada. As concentrações do surfactante não foram determinadas, em virtude de um número muito significativo de amostras geradas a partir desses experimentos (54 amostras) e da dificuldade de realizar as análises de surfactante, pois apesar da detecção ser por espectrofotometria, uma das etapas da referida análise, a extração por solvente (clorofórmio) requer um significativo tempo (em torno de 2 h) para ser executada, para cada amostra, com materiais e vidrarias preparados, conforme especificações do método padrão. Como o surfactante, no caso deste tipo de sistema de adsorção (surfactante-metal) também deve ser removido da corrente líquida, pois é considerado um contaminante de águas naturais. Então, realizaram os ensaios de adsorção do surfactante (LAS), sem a presença do metal, para verificar se o adsorvente utilizado poderia removê-lo. Contudo, por se tratar de um estudo inicial do sistema de adsorção proposto, tanto a remoção do metal quanto do surfactante devem ser otimizadas em trabalhos futuros sobre o tema.

Os ensaios de adsorção em um tempo de processo de 24 horas (item a e b) foram realizados, conforme Ahn et al. (2010) que estudaram a adsorção de surfactantes por carvão ativado granulado (CAG) em um tempo de 24 horas.

Estudou-se a adsorção de Cr(VI) por CAG na presença de surfactante (LAS) em um tempo de processo de (1 h) (item c), pois os estudos de adsorção por CAG, mesmo em sistema batelada, estão associados com a adsorção em leitos fixos. Para colunas de adsorção de leito fixo, em nível de protótipo são preconizados tempos de contato de até 40 minutos, desta forma os estudos de adsorção em um tempo de (1 h) aproximam o sistema Cr(VI)-LAS/CAG proposto nestes trabalho à aplicação em colunas de adsorção. As colunas de adsorção de leitos fixos fornecem uma abordagem mais real para aplicações em tratamento de águas residuárias.

Com relação à definição das concentrações iniciais das soluções de LAS utilizadas neste trabalho, nos ensaios de adsorção tomamos como referencia o valor da CMC teórica da literatura consultada que é de 2 mM. Para os estudos de adsorção (item a) com variação de concentração inicial do surfactante empregaram-se concentrações de 1423 mg/L (4 mM), duas vezes a CMC teórica do LAS (2 mM), os resultados obtidos foram satisfatórios para adsorção. Para os ensaios de variação com o tempo foi utilizada a concentração inicial de 1067 (mg/L) (3 mM) superior à CMC teórica. Nos ensaios de adsorção do metal (item c), empregaram-se concentrações de LAS até o valor da CMC teórica, pois segundo a literatura consultada (Schouten et al, 2007) até o valor da CMC do surfactante as espécies em solução são iônicas, o que favorece o processo de adsorção.

Nestes ensaios, a remoção percentual do surfactante e do metal pelo adsorvente foi calculada, conforme a Equação (4.5).

$$R(\%) = \frac{(C_{inicial} - C_{equilíbrio})}{C_{inicial}} \times 100 \quad (4.5)$$

Onde: $C_{inicial}$ e $C_{equilíbrio}$, são respectivamente as concentrações inicial e de equilíbrio de surfactante ou metal em solução.

4.3.1 Adsorção de Surfactante (LAS) por CAG Comercial

4.3.1.1 Determinação das Concentrações de LAS

As concentrações iniciais e residuais (após adsorção) do surfactante (LAS) foram determinadas pelo método padrão do azul de metileno (substâncias ativas que reagem com o azul de metileno, MBAS), segundo a APHA (1995). Este método é baseado na formação de um par iônico entre, o cátion azul de metileno e o surfactante aniônico que formam um complexo azul. O método é aplicável às concentrações de MBAS com limite de detecção de 0,025 a 2,0 mg/L. O surfactante aniônico alquilbenzeno linear (LAS) foi utilizado como padrão do referido método e as medidas foram obtidas por espectrofotometria, comprimento de onda de 652 nm.

4.3.1.2 Adsorção de Surfactante (LAS) em Função da Variação da Concentração Inicial

Em erlenmeyer de 125 mL, adicionaram-se 50 mL da solução de LAS e 2,00 g de CAG. As concentrações do surfactante utilizadas variaram entre 200 mg/L a 1423 mg/L, (0,56 mM a 4,0 mM) foram realizados 09 ensaios. Os ensaios foram realizados em duplicata a temperatura ambiente (27 °C). Os erlenmeyers foram fechados por um filme (PVC) e submetidos à agitação em uma mesa agitadora (140 rpm) por 24 horas. Após o equilíbrio as suspensões foram filtradas (filtro Millipore 0,45 µm) e na solução foram determinadas as concentrações residuais (concentrações de equilíbrio) do surfactante.

4.3.1.3 Adsorção de Surfactante (LAS) em Função da Variação do Tempo

Os experimentos foram realizados adicionando-se em erlenmeyers (125 mL): 50 mL da solução de LAS de concentração 1067 mg/L e 2,00 g de CAG. Os frascos (erlenmeyers) foram fechados por um filme de (PVC) e submetidos à agitação em uma mesa agitadora (140 rpm) por 24 horas. Após o tempo de contato as suspensões foram filtradas (filtro

Millipore 0,45 μm) e na solução foram determinadas as concentrações residuais (concentrações de equilíbrio) do surfactante. Neste estudo foram utilizados os seguintes tempos de contato: 20, 35, 55, 85, 115, 275, 695, 995, 1235 e 1440 minutos.

4.3.2 Adsorção de Cromo Hexavalente por CAG Comercial

4.3.2.1 Determinação das Concentrações de Cr(IV)

As soluções de Cr(IV) foram obtidas a partir de uma solução estoque de dicromato de potássio P.A. ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), concentração 200 mg/L (em Cr(VI)), preparada conforme metodologia padrão (APHA, 1995).

As concentrações iniciais de Cr(VI) e as concentrações residuais (após a adsorção) foram determinadas, conforme o método colorimétrico da S-difenilcarbazida (APHA, 1995) empregando-se 1,5 difenilcarbazida, por espectrofotometria em 540 nm.

4.3.2.2 Adsorção de Cr(VI) por CAG com e sem Adição de Surfactante (LAS), Tempo de Processo de 24 h.

Para os ensaios de adsorção do metal a partir de soluções aquosas com adição de surfactante (LAS) foram utilizadas: 2,0 g de CAG e 50 mL de uma solução contendo (metal + surfactante). Empregaram-se as seguintes concentrações do surfactante (LAS): 70; 140; 210; 280; 350; 533 e 700 mg/L; e concentrações de Cr(VI): 5,0; 10,0; 15,0 e 20,0 mg/L. As concentrações de LAS foram definidas dentro de um intervalo até 700 mg/L ou 2 mM (o valor teórico da CMC do LAS). As concentrações do metal foram definidas conforme o trabalho de Souza (2008). As suspensões foram preparadas em frascos de 300 mL com tampas. Os frascos com as suspensões foram fechados por um filme de (PVC) e em seguida pelas tampas, para evitar que as amostras entrassem em contato com o ar e com o material das tampas dos frascos. Então, estes foram submetidos à agitação em um banho termostático (140 rpm) por 24 horas à temperatura ambiente (27 °C). As amostras foram filtradas (filtro Millipore 0,45 μm) e determinadas as concentrações de equilíbrio do metal. Os experimentos totalizaram 28 ensaios.

Os ensaios (28) foram repetidos novamente, preparando-se as suspensões da mesma maneira, conforme descrito nos parágrafos anteriores, porém, desta vez para a tomada de dados de pH da suspensão. Assim, preparava-se a solução de surfactante LAS e Cr(VI), adicionava-se 50 mL ao frasco (300 mL) e antes da adição do adsorvente (CAG), media-se o pH da solução (pH-metro Scoth calibrado com soluções tampão Merck), adicionava-se o

CAG à solução e submetia-se à agitação (banho termostático/140 rpm/ 24 horas). Ao final do tempo media-se imediatamente o pH da suspensão.

Para os ensaios de adsorção do metal a partir de soluções aquosas sem adição de surfactante (LAS) foram utilizadas: 2,0 g de CAG e 50 mL de água destilada. As concentrações do metal utilizadas foram: 5,0; 7,0; 8,5; 10,0; 12,0; 15,0 17,0; 18,5 e 20,0 mg/L e foram utilizadas as mesmas condições experimentais e procedimentos dos ensaios com adição de surfactante (LAS).

4.3.2.3 Adsorção de Cromo Hexavalente por CAG com e sem Adição de Surfactante (LAS), Tempo de Processo de 1 h.

Foram utilizadas as mesmas condições experimentais dos ensaios, conforme descrito no item 4.3.2.2, exceto o tempo de adsorção que foi igual a 1 (uma hora) e para os ensaios de adsorção do metal a partir de soluções aquosas sem adição de surfactante (LAS) as concentrações do metal utilizadas foram de 5,0; 10,0; 15,0 e 20,0 mg/L. Foram realizados, inicialmente os ensaios de adsorção para a medida da concentração de equilíbrio do metal (28 ensaios) e posteriormente os ensaios foram repetidos para as tomadas de dados dos valores de pH das suspensões (28 ensaios).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO CAG COMERCIAL

5.1.1 Propriedades Físicas do CAG

Os resultados obtidos das determinações de propriedades físicas do CAG comercial estão mostrados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1- Propriedades físicas do carvão ativado granulado (CAG) comercial.

Propriedades	Valores
Área superficial específica (BET), A_e (m ² /g)	677,4
Diâmetro médio de <i>Sauter</i> , d_{DMS} (mm)	2,24
pH	9,0

O resultado obtido a partir da determinação da área superficial específica do CAG, foi de 677,4 m²/g. Os carvões ativados granulados comerciais têm valores de área superficial específica compreendido, entre 300 ~ 4000 m²/g (YANG, 2003).

O material particulado (CAG) apresentou uma distribuição granulométrica no intervalo de 8 – 12 *mesh* e diâmetro médio de *Sauter* de 2,24 (mm). O caráter do CAG analisado é básico, pH = 9,0.

5.1.2 Grupos Funcionais de Superfície do CAG

Os resultados obtidos da determinação de grupos de superfície, a partir do método de *Boehm* são mostrados na Tabela 5.2.

Conforme os resultados obtidos para o CAG estudado (Tabela 5.2), os grupos de caráter básico estão em maior concentração que os grupos de caráter ácido. Resultado que está de acordo com a determinação de pH do adsorvente (Tabela 5.1), cujo valor determinado indica uma superfície básica.

Tabela 5.2- Grupos funcionais ácidos e básicos da superfície de CAG.

Grupos funcionais	mmol /g de CAG
Grupos ácidos	
Carboxílicos (- COOH)	0,010
Fenólicos (- AR- OH)	0,144
Lactonas (- COOR)	0,035
Total de grupos ácidos	0,189
Grupos básicos	
Total de grupos básicos	0,448

Os grupos de superfície de caráter básico foram determinados em maior concentração (0,448 mmol/g de CAG) e representam, cerca de 70% dos grupos funcionais de superfície do CAG. Resultados similares foram obtidos por Fletcher, Yuzak e Thomas, 2006. Segundo Moreno-Castilla (2004), os grupos de superfície de CA de caráter básico têm origem a partir de pironas ou cromenos ou da existência de regiões ricas em elétrons π das camadas grafênicas, que atuam como base de Lewis. Os grupos básicos de carvões ativados por possuírem menor conteúdo de oxigênio são mais hidrofóbicos (KIM; WU; PENDLETON, 2005). Segundo Mohan e Pittman (2006), os carvões ativados, cuja ativação física ocorre em temperatura entre (800 – 1000 °C) são denominados carbonos (H), estes desenvolvem óxidos de superfície básicos e elevam o pH da solução aquosa.

Os resultados obtidos mostram que o CAG comercial estudado não possui significativas concentrações de grupos ácidos, como os grupos carboxílicos, cuja concentração é a mais baixa (0,010 mmol /g de CAG), lactonas (0,035 mmol /g de CAG) e fenólicos (0,144 mmol /g de CAG). Os grupos ácidos possuem maior teor de oxigênio do que os grupos básicos e essa característica representa um papel importante na adsorção de oxianions de cromo hexavalente (AHN, et al, 2009), uma vez que, os referidos grupos de superfície, particularmente o grupo carboxílico, promovem a adsorção em maior extensão por troca iônica do que os demais grupos de superfície do CA. Muitos estudos, com ênfase na remoção de metais a partir de soluções aquosas, tratam a superfície do CA para aumentar as concentrações de grupos ácidos (YIN; AROUA; DAUD, 2007).

A importância de se caracterizar os grupos funcionais de superfície do adsorvente é que, estes determinam as propriedades de superfície e, portanto a qualidade do adsorvente para a adsorção. No caso do CAG sob estudo, para a aplicação na adsorção de oxianions de

romo hexavalente as características de sua superfície não são favoráveis para uma efetiva remoção desses íons metálicos, devido às baixas concentrações de grupos de caráter ácido, como o grupo carboxílico, importantes para as reações de troca iônica. No entanto, seu caráter básico e elevada hidrofobicidade favorece a adsorção de surfactante. A hidrofobicidade da superfície de carvões ativados favorece a adsorção de surfactantes aniônicos, que são adsorvidos por CA, preferencialmente por interações hidrofóbicas (KIM et al, 2005). Segundo Schouten et al. (2009), a adsorção de LAS por carvão ativado ocorre predominantemente por interações hidrofóbicas.

5.1.3 Ponto de Carga Zero (PCZ) do CAG.

As Tabelas (5.3 a 5.5) mostram os resultados obtidos para os ensaios experimentais e o Gráfico 5.1 mostra as curvas de densidade de carga *versus* pH da solução para as diferentes concentrações de eletrólito (NaCl), que determinam o ponto de carga zero (PCZ) do CAG.

Tabela 5.3- Ensaios experimentais do CAG com solução de eletrólito (NaCl 0,001 M)

Nº de Ensaio	pH ₁ CAG	pH ₂ CAG	Concentração de [H ⁺] (mol/dm ³)	pOH	Concentração de [OH ⁻] (mol/dm ³)	σ (μC/cm ²)
1	10,4	9,7	2,0E-10	4,3	5,0E-05	-1,43E-01
2	10,4	8,6	2,0E-09	5,3	5,0E-06	-1,43E-02
3	10,4	7,3	4,0E-08	6,6	2,5E-07	-6,02E-04
4	10,4	6,7	2,0E-07	7,3	5,0E-08	4,26E-04
5	10,4	5,7	2,0E-06	8,3	5,0E-09	5,67E-03
6	10,4	4,6	2,0E-05	9,3	5,0E-10	5,68E-02
7	10,4	3,96	1,0E-04	10	1,0E-04	2,85E-01
8	10,4	3,1	6,3E+04	10,8	1,6E-11	1,80E+00
9	10,4	2,9	1,3E-03	11,1	8,0E-12	3,59E+00
10	10,4	2,7	2,0E-03	11,3	5,0E-12	5,68E+00
11	10,4	2,6	2,5E-03	11,4	4,0E-12	7,16E+00
12	10,4	2,4	4,0E-03	11,6	2,5E-12	1,13E+01

pH₁, concentração hidrogênioica inicial da solução após o equilíbrio; pH₂, concentração hidrogênioica da solução titulada; pOH; concentrações de íons hidroxila; σ; densidade de carga do CAG.

Tabela 5.4- Ensaio experimentais do CAG com solução de eletrólito (NaCl 0,01 M)

Nº de Ensaio	pH1 CAG	pH2 CAG	Concentração de [H] (mol/dm ³)	pOH	Concentração de [OH] (mol/dm ³)	σ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
1	10,1	9,5	3,2E-10	4,5	3,2E-05	-9,0E-02
2	10,1	8,7	2,0E-09	5,3	5,0E-06	-1,4E-02
3	10,1	7,5	3,2E-08	6,5	3,2E-07	-8,1E-04
4	10,1	6,7	2,0E-07	7,3	5,0E-08	4,3E-04
5	10,1	5,8	1,6E-06	8,2	6,3E-09	4,5E-03
6	10,1	3,8	1,6E-04	10,2	6,3E-11	4,5E-01
7	10,1	3,4	4,0E-04	10,6	2,5E-11	1,1E+00
8	10,1	3	1,0E-03	11	1,0E-11	2,8E+00
9	10,1	2,8	1,6E-03	11,2	6,3E-12	4,5E+00
10	10,1	2,7	2,0E-03	11,3	5,0E-12	4,5E+00
11	10,1	2,6	2,5E-03	11,4	4,0E-12	5,7E+00
12	10,1	2,4	4,0E-03	11,6	2,5E-12	1,1E+01

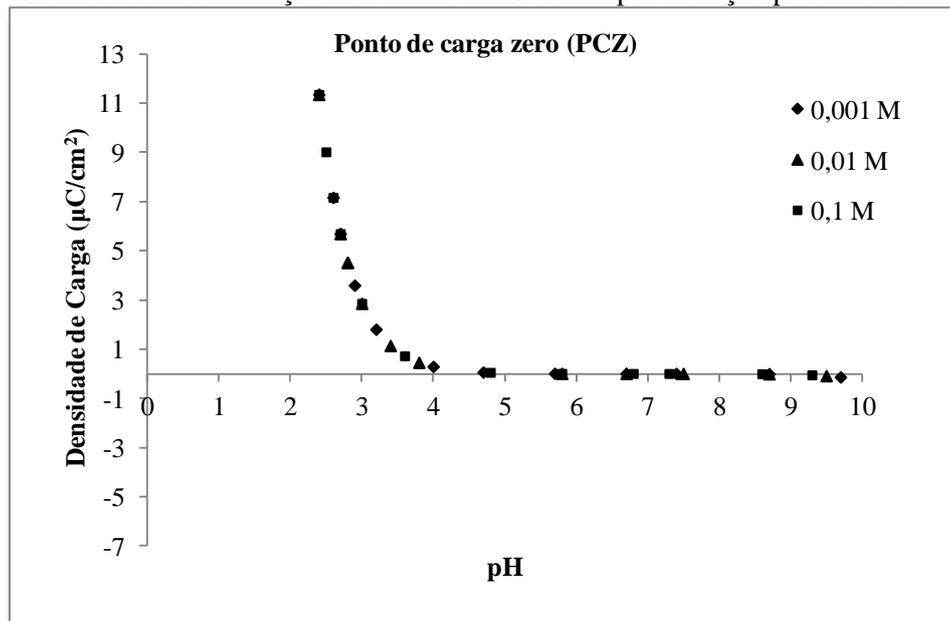
pH₁, concentração hidrogênio inicial da solução após o equilíbrio; pH₂, concentração hidrogênio da solução titulada; pOH; concentrações de íons hidroxila; σ ; densidade de carga do CAG.

Tabela 5.5- Ensaio experimentais do CAG com solução de eletrólito (NaCl 0,1 M)

Nº de Ensaio	pH1 CAG	pH2 CAG	Concentração de [H] (mol/dm ³)	pOH	Concentração de [OH] (mol/dm ³)	σ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
1	9,8	9,3	5,0E-10	4,7	2,0E-05	-5,7E-02
2	9,8	8,6	2,5E-09	5,4	4,0E-06	-1,1E-02
3	9,8	7,3	5,0E-08	6,7	2,0E-07	-4,3E-04
4	9,8	6,8	1,6E-07	7,2	6,3E-08	2,7E-04
5	9,8	5,8	1,6E-06	8,2	6,3E-09	4,5E-03
6	9,8	4,8	1,6E-05	9,2	6,3E-10	4,5E-02
7	9,8	3,6	2,5E-04	10,4	4,0E-11	7,2E-01
8	9,8	3	1,0E-03	11	1,0E-11	2,8E+00
9	9,8	2,7	2,0E-03	11,3	5,0E-12	5,7E+00
10	9,8	2,6	2,5E-03	11,4	4,0E-12	7,2E+00
11	9,8	2,5	3,2E-03	11,5	3,2E-12	9,0E+00
12	9,8	2,4	4,0E-03	11,6	2,5E-12	1,1E+01

pH₁, concentração hidrogênio inicial da solução após o equilíbrio; pH₂, concentração hidrogênio da solução titulada; pOH; concentrações de íons hidroxila; σ ; densidade de carga do CAG.

Gráfico 5.1-Determinação do PCZ do CAG obtida por titulação potenciométrica.



O ponto de carga zero (PCZ) ou pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) do CAG foi determinado, em um intervalo de pH (4,8 – 8,6). Para valores de pH da solução < 4,8; as cargas da superfície do sólido são positivas. Em valores de pH da solução > 8,6 as cargas da superfície se tornam negativas.

No Gráfico 5.1 observa-se que os dados experimentais das três forças iônicas (NaCl 0,001; 0,01 e 0,1 M) se sobrepõem, que indica baixa dissociação dos grupos funcionais de superfície, uma vez que não há significativa variação do potencial da superfície do CAG densidade de carga, em ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) com a variação do comprimento iônico da solução devido à adição de eletrólito indiferente (NaCl). Tal resultado pode ser explicado pela predominância de grupos de superfície básicos e de grupos ácidos de baixa ionização (fenólicos e lactonas) (Tabela 5.2). O grupo de superfície do CA que sofre maior extensão de ionização é o grupo carboxílico.

Os valores de pH da solução menores do que o PCZ (presença de cargas positivas na superfície do CAG) favorecem a adsorção dos oxianions de cromo hexavalente e também a adsorção de surfactante aniônico (LAS) por interações eletrostáticas. Surfactantes aniônicos apresentam carga líquida negativa em meio aquoso (KIM et al, 2005), conseqüentemente as cargas negativas do surfactante podem ser atraídas pelas cargas positivas da superfície do CAG. Em valores de pH da solução acima de 8,6 pode ocorrer repulsão eletrostática entre a superfície do CAG (carregada com cargas negativas) e os oxianions do cromo hexavalente (cargas negativas), pois adsorbato e adsorvente estão com a mesma carga. Nesta situação

experimental a adsorção do metal deverá cessar, uma vez que, o mecanismo predominante da adsorção é por troca iônica.

Em condições experimentais de adsorção, cujos valores de pH da solução são maiores do que (6,0), a espécie de cromo hexavalente formada é o íon cromato (CrO_4^{-2}) (MOHAN; PITTMAN, 2006). Uma molécula grande que têm baixa afinidade pela superfície de CA quando comparada com a espécie considerada a mais reativa e de menor tamanho molecular, o cromato ácido (HCrO_4^{-1}), espécie iônica que se forma, em solução aquosa, em valores de pH entre (6,0 – 1,0).

A capacidade de adsorção de carvões ativados (CA) é influenciada por muitos fatores, entre eles as propriedades físicas (área superficial específica, distribuição do tamanho do poro, entre outros) e a química da superfície. Para a adsorção, em fase aquosa, a química da superfície do CA e o pH da solução são os fatores mais importantes que controlam o processo de adsorção (CITRANINGRUM et al, 2007). A carga da superfície do CA reflete a dissociação dos seus grupos funcionais (protonação e desprotonação). A carga da superfície do CA muda com a variação do pH da solução (KIM; WU; PENDLETON, 2005).

5.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM SISTEMA BATELADA

5.2.1 Adsorção de Surfactante (LAS) por CAG Comercial

5.2.1.1 Resultado da Remoção Percentual do Surfactante em Função da Variação da Concentração Inicial e em Função da Variação do Tempo

Os dados experimentais obtidos da adsorção do LAS por CAG em função da variação do surfactante são mostrados na Tabela 5.6. e Gráfico 5.2. Os Resultados experimentais da adsorção do LAS por CAG em função do tempo estão mostrados na Tabela 5.7 e Gráfico 5.3.

Com relação à remoção do LAS por CAG, conforme os resultados obtidos (Gráfico 5.2 e Tabela 5.6) em todas as concentrações de LAS estudadas observam-se remoção superior a 99 %. Significando boa afinidade do surfactante LAS pelo CAG. Conforme, os resultados da determinação do PCZ do adsorvente (Gráfico 5.1), mostraram que em valores de pH da solução menores do que o valor do PCZ 4,8 (as cargas da superfície do sólido são positivas), a adsorção do surfactante ocorre por interação eletrostática, a partir do PCZ (4,8), o surfactante é adsorvido por interações hidrofóbicas. Resultados similares foram determinados por Basar

et al. (2003) para a adsorção de LAS por CAP (carvão ativado em pó). Segundo o referido autor a adsorção do LAS ocorre pela porção hidrofóbica da molécula do surfactante.

Tabela 5.6- Resultados de adsorção de (LAS) por CAG, variação da concentração inicial do surfactante.

Ensaio	C_i (mg/L)	C_e (mg/L)	R (%)	q_e (mg de LAS/g CAG)
1	200	0,56	99,7	5,0
2	280	0,65	99,8	7,0
3	330	0,68	99,8	8,2
4	350	0,72	99,8	8,7
5	700	0,98	99,9	17,7
6	889	1,08	99,9	22,2
7	1067	1,63	99,9	26,6
8	1245	9,94	99,9	30,9
9	1423	15,0	99,6	35,2

C_i , concentração inicial do LAS; C_e , concentração de equilíbrio do LAS; q_e , quantidade de LAS adsorvida na fase sólida.

Gráfico 5.2 – Remoção percentual de LAS por CAG em função da concentração inicial do surfactante.

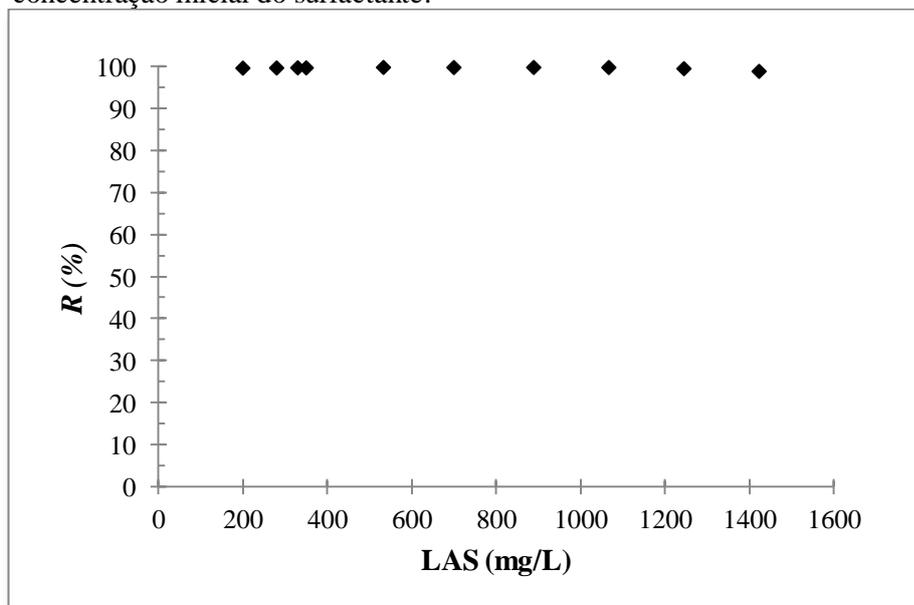
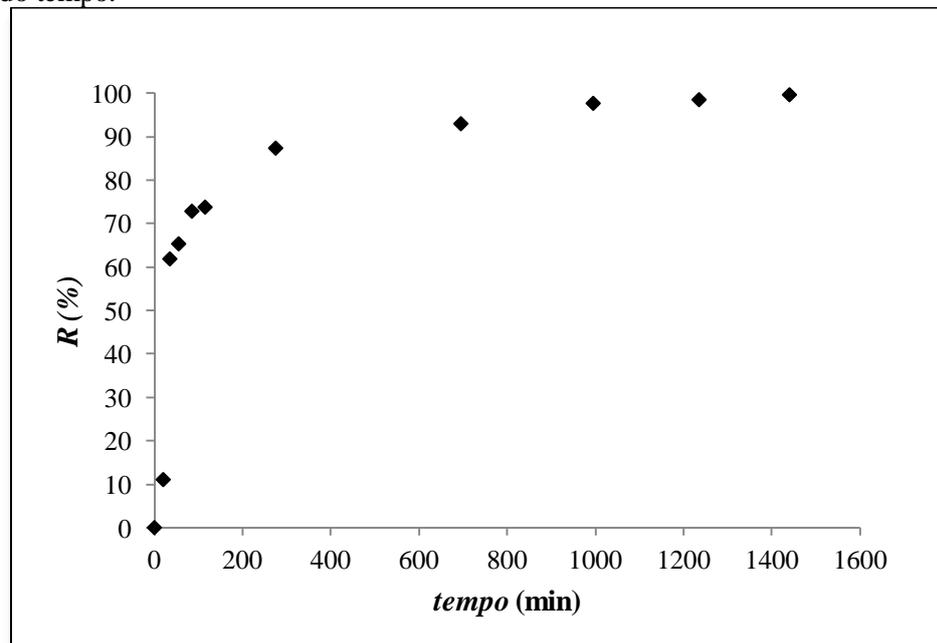


Tabela 5.7 – Resultados de adsorção de LAS por CAG em função da variação do tempo.

Ensaio	<i>tempo</i> (min)	C_e (mg/L)	R (%)	q_e (mg de LAS/g de CAG)
0	0	1067	0	0,0
1	20	949	11,1	3,0
2	35	407	61,9	16,5
3	55	370	65,3	17,4
4	85	290	72,8	19,4
5	115	280	73,8	19,7
6	275	135	87,3	23,3
7	695	75	93,0	24,8
8	995	25	97,7	26,0
9	1235	16	98,5	26,3
10	1440	4	99,6	26,6

C_e , concentração de equilíbrio do LAS; q_e quantidade de LAS adsorvida na fase sólida.

Gráfico 5.3 – Remoção percentual de LAS por CAG em função da variação do tempo.



Segundo Paria e Khilar (2004), a extensão da adsorção de surfactante com o tempo pode ser dividida em três regimes: 1) aumento linear da adsorção com o tempo (etapa rápida); 2) regime de transição, no qual o nível de adsorção diminui; e 3) um regime, no qual forma-se um platô. A extensão de cada um desses regimes varia com a concentração do adsorbato na

solução, natureza do surfactante, presença de sais em solução. A natureza da superfície do sólido, hidrofóbica ou hidrofílica e as interações eletrostáticas são significativas para a cinética da adsorção de surfactantes, na interface sólido-líquida.

A partir dos resultados observados no Gráfico 5.3 e Tabela 5.7, para um tempo de adsorção de 55 minutos obteve-se 65 (%) de remoção do LAS (Regime 1), e após a etapa de rápida, em torno de 4 horas e 30 minutos (ou 275 minutos) a remoção do LAS foi de 87 (%) e em uma concentração inicial de 1067 mg/L (3 mM) com um tempo de 24 horas de adsorção ocorreu uma remoção de 99,6 (%) do surfactante. Estes resultados são compatíveis com os valores obtidos para a remoção do LAS, a partir dos ensaios de adsorção do adsorbato em função da variação da concentração do LAS (Tabela 5.6), cuja remoção percentual do LAS atingiu um valor, praticamente igual, considerando a concentração inicial de LAS de 1067 mg/L.

A elevada eficiência de remoção do surfactante das soluções (sem a presença do metal) pode ser explicada, pois carvões básicos são mais hidrofóbicos por isso promovem a adsorção do referido constituinte por interações hidrofóbicas. O surfactante é adsorvido pela sua porção hidrofóbica (calda constituída da cadeia carbônica) e orienta a sua porção hidrofílica em direção ao meio aquoso, desta forma, no caso do surfactante aniônico tem-se como resultado desse tipo de adsorção um aumento de carga negativa na superfície do adsorvente (SCHOUTEN et al, 2007; XIAO et al, 2005).

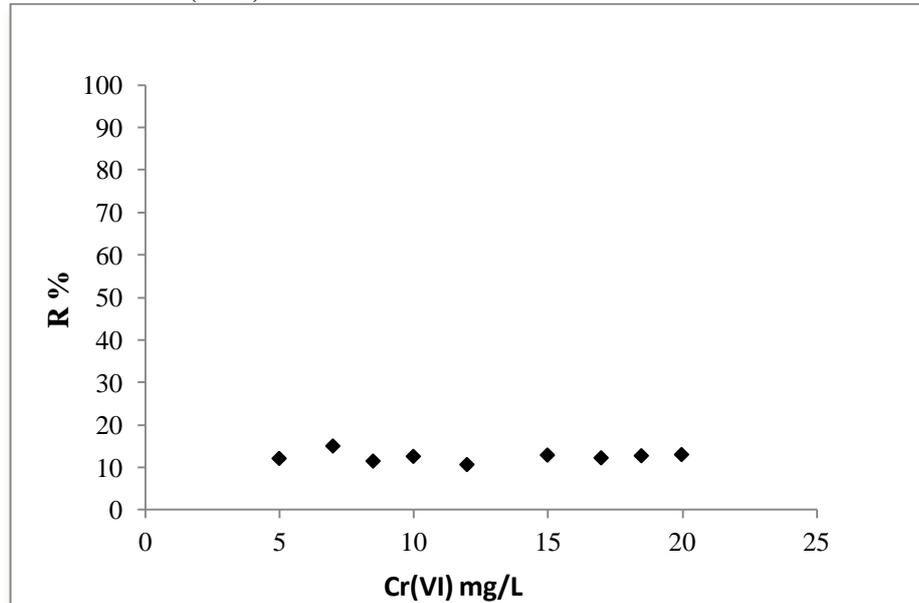
5.2.2 Adsorção de Cromo Hexavalente por CAG Comercial.

5.2.2.1 Adsorção de Cr(VI) por CAG sem Adição de Surfactante (LAS), Tempo de Processo (24 h).

O Gráfico 5.4 mostra a remoção percentual do Cr(VI), sem a adição de surfactante (LAS). Os resultados dos ensaios são mostrados no Apêndice A.

Conforme os resultados obtidos no Gráfico 5.4 e Tabela do Apêndice A, a remoção percentual da concentração de Cr(VI) a partir das soluções aquosas, sem a adição do surfactante LAS foram inferiores a 15 % .

Gráfico 5.4. Remoção percentual de Cr(VI) de soluções aquosas sem adição de surfactante (LAS).



De acordo com os resultados obtidos para a caracterização do adsorvente com relação aos grupos funcionais de superfície (Tabela 5.2), predominância de grupos básicos e a ausência de grupos carboxílicos indicaram que a adsorção do metal (oxiânions de cromo hexavalente) pelo adsorvente não era favorável. Os resultados obtidos mostraram que remoção do metal foi pouca significativa.

A baixa remoção do metal das soluções aquosas, sem adição do surfactante, pode ser atribuída: às características químicas da superfície do adsorvente (Tabela 5.2), predominância de grupos básicos, baixas concentrações de grupos ionizáveis (como os grupos carboxílicos) e elevada hidrofobicidade; pH inicial da solução do metal (em torno de 5,0) ligeiramente superior ao PCZ (Gráfico 5.1) do adsorvente (4,8). Desta forma, para este caso, foi observada a baixa eficiência da adsorção do metal, devido ao mecanismo de interações eletrostática não contribuiu significativamente para a remoção do metal. Resultados similares foram observados por outros pesquisadores, conforme a literatura consultada (BABEL; KURNIAWAN, 2004; SOUZA et al, 2009).

Babel e Kurniawan (2004) estudaram a adsorção de Cr(VI) (5 - 25 mg/L) por carvão ativado granulado comercial (12/40 *mesh*), sem controle de pH (pH=6,0) e ($S = 500-1000 \text{ m}^2/\text{g}$). Os resultados mostraram baixa eficiência de remoção do metal quando comparados àqueles obtidos a partir da adsorção do metal pelo adsorvente tratado por oxidação empregando-se ácido nítrico. Souza (2008) e Souza *et al.* (2008) estudaram a

remoção de Cr(VI) por CAG comercial (8/30 *mesh*) e ($S = 700 \text{ m}^2/\text{g}$), com o pH controlado (em $\text{pH}=6,0$) por adição de solução ácida obtiveram baixos valores de remoção do metal.

Os resultados obtidos neste trabalho e por outros pesquisadores mostraram que carvões ativados comerciais, sem qualquer tratamento de sua superfície são pouco efetivos na remoção do Cr(VI) a partir de correntes líquidas.

5.2.2.2 Adsorção de Cr(VI) por CAG com Adição de Surfactante (LAS), Tempo de Processo (24 h).

Os dados experimentais obtidos da adsorção de Cr(VI) por CAG com adição de LAS, são mostrados no Apêndice B, para cada uma das concentrações de (5-20mg/L) do metal. Os Gráficos 5.5 e 5.6 mostram as representações gráficas da remoção percentual do metal ($R, \%$) e da quantidade do metal Cr(VI) adsorvida por CAG ($q_{em}, \text{mg de Cr(VI)}/\text{g de CAG}$) versus concentração do surfactante LAS, respectivamente. O Gráfico 5.7 mostra a variação do pH das soluções com a concentração de LAS para as diferentes concentrações do metal utilizadas.

Gráfico 5.5 - Percentual de remoção Cr(VI) por CAG, em diferentes concentrações de surfactante (LAS) em 24 horas de equilíbrio.

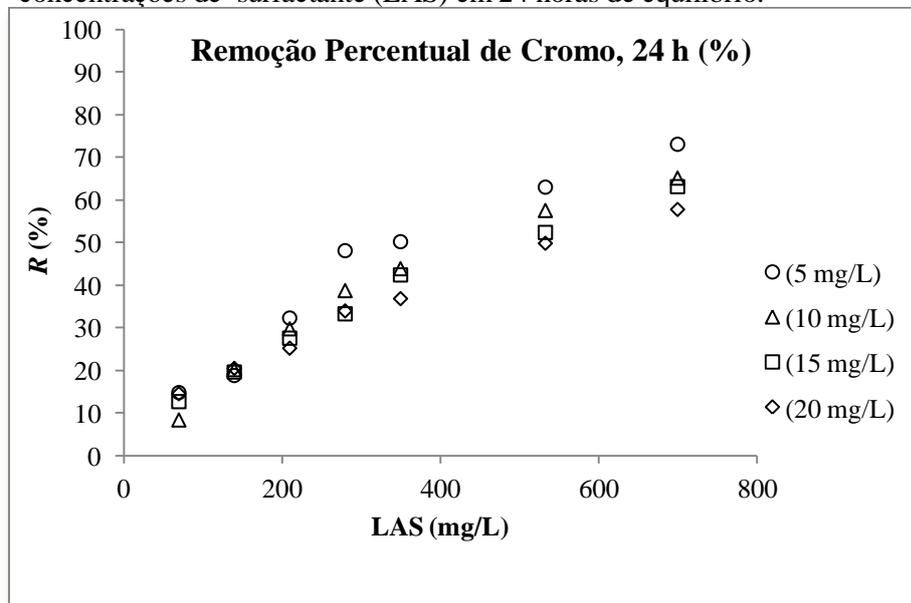


Gráfico 5.6 - Quantidade de Cr(VI) adsorvida por CAG, em diferentes concentrações de surfactante (LAS), 24 h. de processo.

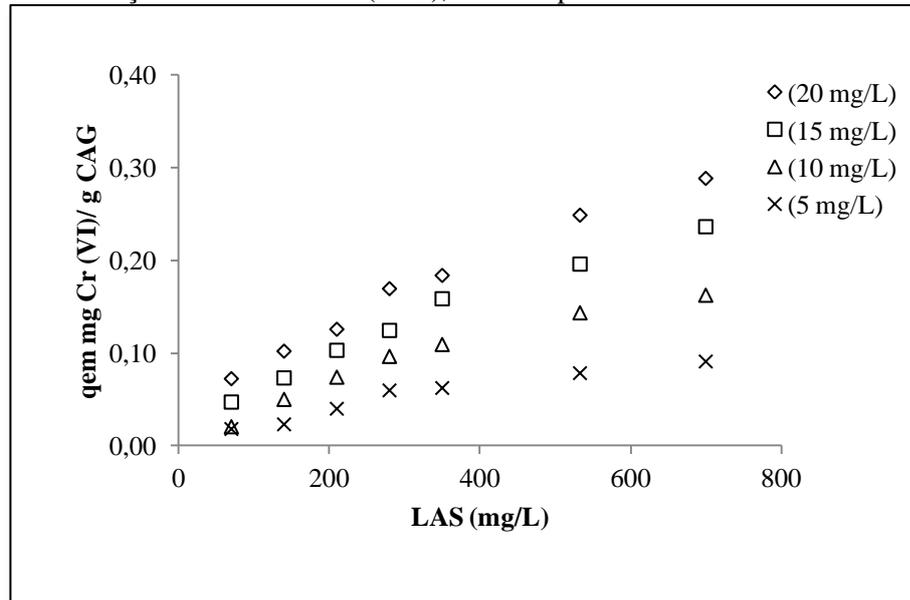
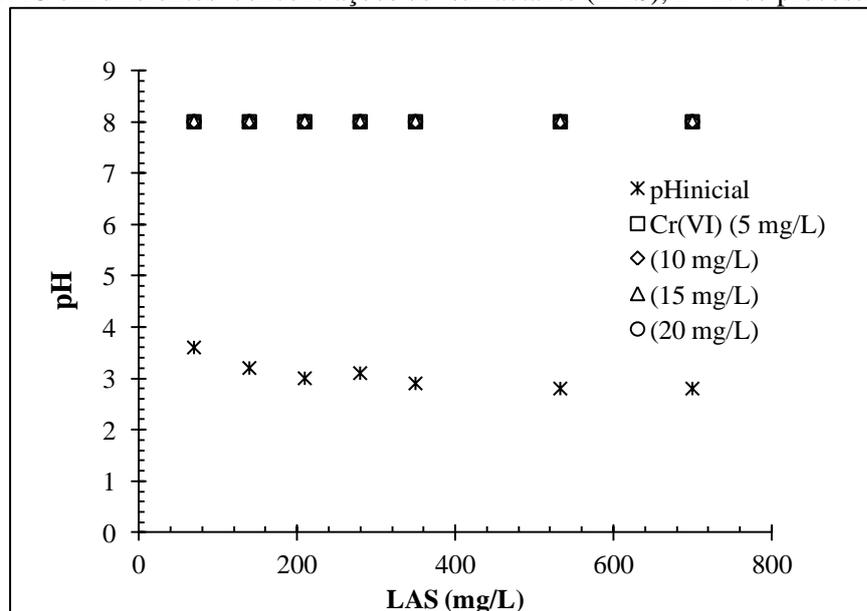


Gráfico 5.7 - Variação do pH da solução na adsorção de Cr(VI)-LAS por CAG em diferentes concentrações de surfactante (LAS), 24 h. de processo.



O percentual de remoção atingiu valores, em torno de 70% para a menor concentração do metal (5 mg/L) e entre (58 – 65%) para as demais concentrações. A remoção percentual decresceu da maior para a menor concentração do metal e aumentou com o aumento da

concentração do LAS. Pode ser devido ao maior número de sítios ativos desocupados, ou seja, não preenchidos, as menores concentrações de Cr(VI) foram as mais favorecidas na remoção.

Os resultados mostrados no (Gráfico 5.6) mostram que houve aumento da quantidade de metal adsorvida (q_{em}) a partir das soluções com surfactante, proporcional ao aumento da concentração do surfactante LAS. A diferença da concentração atua como a força motriz para o aumento da adsorção.

Conforme pode ser observado no Gráfico 5.7, houve variação significativa do pH inicial e pH final das soluções. O produto comercial o surfactante LAS possui uma das propriedades físico-química, o pH ácido (Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos - FISPQ) e portanto, as soluções aquosas preparadas a partir do referido produto apresentaram $pH_{inicial}$ ácido no intervalo de (3,6 a 2,7) (Tabelas do Apêndice B), nesta condição, a adsorção do metal foi favorecida pelas cargas positivas formadas na superfície do adsorvente (Gráfico 5.1) até o PCZ (4,8) ponto de equilíbrio da adsorção do metal. Após adsorção os valores de pH_{final} das soluções atingiram valores, em torno de (8,0) para todas as concentrações de metal e de LAS.

5.2.2.3 Adsorção de Cromo Hexavalente por CAG com e sem Adição de Surfactante (LAS), Tempo de Processo (1 h)

Os dados experimentais obtidos da adsorção de Cr(VI) por CAG com adição de LAS, são mostrados nas Tabelas (Apêndice C), para cada uma das concentrações do metal (5-20 mg/L). Os Gráficos 5.8 e 5.9 mostram as concentrações do metal e as representações gráficas da remoção percentual do metal (R , %) e da quantidade de Cr(VI) adsorvida por CAG (q_{em} , mg de Cr(VI)/g de CAG) *versus* concentração do LAS, respectivamente. O Gráfico 5.10 mostra a variação do pH das soluções com a concentração de LAS para as diferentes concentrações do metal estudadas.

Gráfico 5.8- Remoção percentual de Cr(VI) por CAG, em diferentes concentrações de surfactante (LAS), , 1 h. de processo.

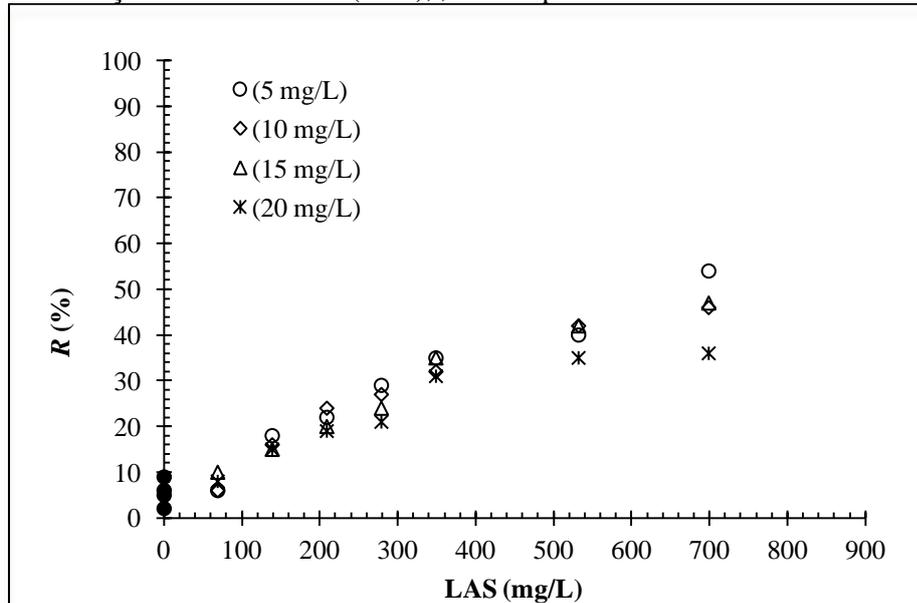
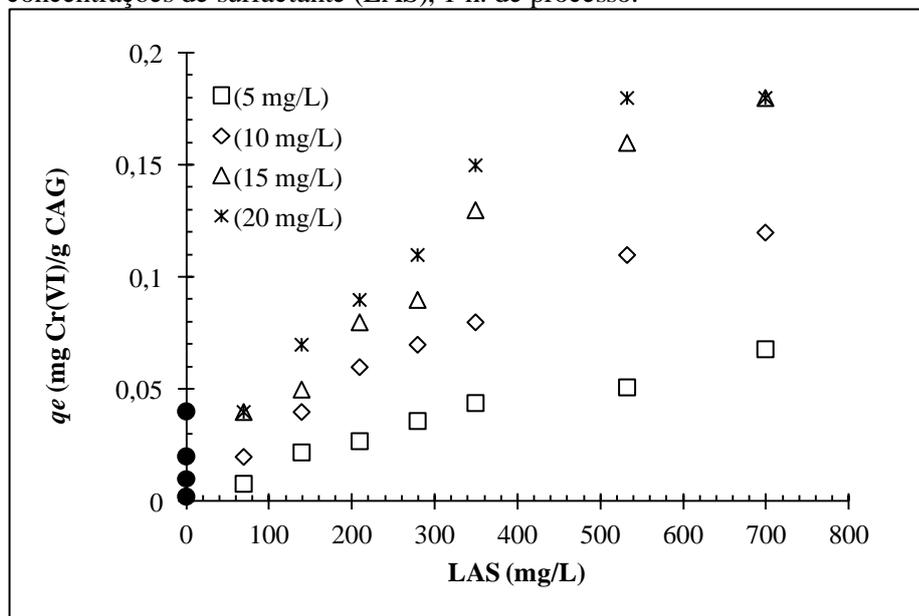


Gráfico 5.9- Quantidade de Cr(VI) adsorvida por CAG, em diferentes concentrações de surfactante (LAS), 1 h. de processo.

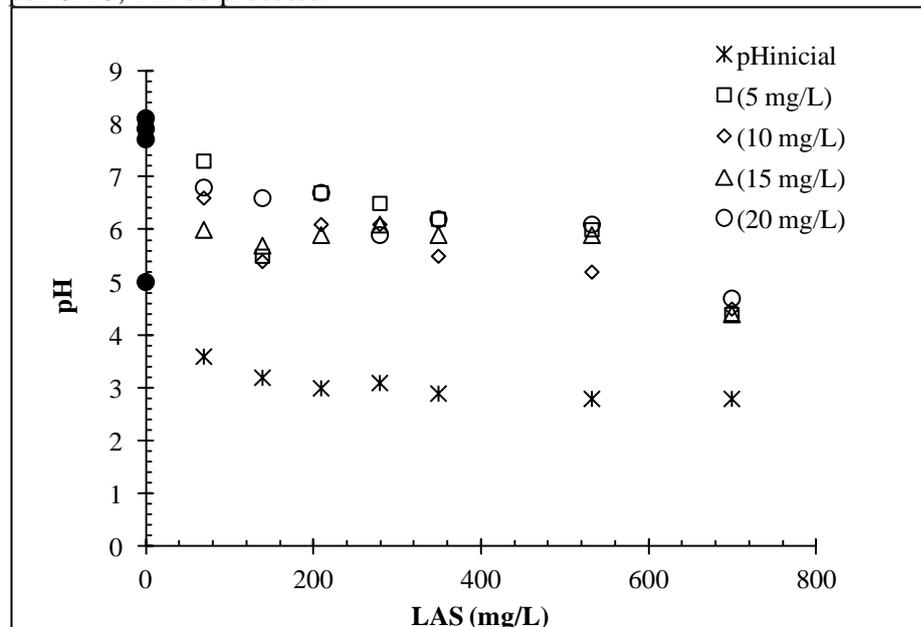


A partir dos resultados obtidos (Gráfico 5.8) e considerando ao pouco tempo de processo de adsorção igual a (1 h.) comparado com o tempo de processo de 24 horas, houve remoção de Cr(VI) da solução. O aumento da quantidade adsorvida (q_{em} , mg de Cr(VI)/g de CAG) foi proporcional ao aumento da concentração do LAS. A remoção percentual do

Cr(VI), nas condições experimentais empregadas atingiu valores, em torno de 50% para a menor concentração do metal (5 mg/L) e entre (47 – 35%) para as demais concentrações, a remoção decresceu da maior para a menor concentração do metal e aumentou com o aumento da concentração do LAS.

O percentual de remoção a partir das soluções de metal sem a adição de LAS foi, em torno de 10%, dados representados pelos (pontos sólidos) que estão sobre o eixo da ordenada do Gráfico 5.8. A quantidade de metal removida, quando a solução de adsorção foi somente constituída de (água destilada) resultou na adsorção de quantidades muito pequenas do metal, entre (0,002 – 0,04 mg/L), conforme mostrado nas Tabelas (Apêndice C).

Gráfico 5.10- Variação do pH da solução na adsorção de Cr(VI)-LAS por CAG, 1 h. de processo.



Conforme pode ser observado no Gráfico 5.10 houve variação do pH inicial e pH final das soluções, com e sem a adição de LAS. O pH final das soluções de diferentes concentrações de metal, sem a adição de LAS (pontos sólidos sobre o eixo da ordenada) atingiu valores, em torno de 8,0. Nas soluções adicionadas de LAS o pH inicial das soluções foi ácido (3,6 a 2,7), variação com o aumento da concentração do LAS; nestas condições experimentais, o pH final das soluções atingiu valores, entre (4,5 a 7,3), os valores de pH final foram menores para as maiores concentrações de LAS (Tabelas do Apêndice C).

Nas condições experimentais neste trabalho para estudar a adsorção de Cr(VI) de soluções aquosas com adição de surfactante (LAS) houve aumento da adsorção do metal,

quando comparada à adsorção do metal somente em água, cujos resultados de adsorção foram pouco significativos. Então a adição de surfactante influenciou a adsorção do metal.

De acordo com Basar et al. (2003), que estudaram a adsorção de cátions e ânions (cromato) por carvão ativado na presença de surfactante, a adsorção do metal e do surfactante ocorre simultaneamente.

Segundo Ahn et al. (2003), a adsorção de metal por carvão ativado na presença de surfactante ocorre da seguinte maneira: o metal e o surfactante (iônico) são adsorvidos pelos sítios ionizáveis da superfície do adsorvente; o metal pode ser adsorvido à superfície do adsorvente devido à formação de cargas provenientes da adsorção do surfactante adsorvido por interações hidrofóbicas.

Com relação aos resultados de adsorção de Cr(VI) de soluções de surfactante obtidos neste trabalho, o aumento da remoção do metal deve ter ocorrido por interação eletrostática devido ao abaixamento do pH inicial da solução (Tabelas do Apêndices B e C) promovido pela adição do surfactante. Pode ser observado nos resultados obtidos que as soluções apresentaram pH inicial ácidos (3,6 – 2,7), nessa condição a adsorção do metal foi favorecida pelas cargas positivas formadas na superfície do adsorvente (Gráfico 5.1) até o PCZ (4,8) do adsorvente, ponto de equilíbrio da adsorção do metal. A adsorção do metal nos sítios cobertos pelo adsorvente, teoricamente não foi um mecanismo de adsorção significativo para as espécies de cromo, devido à repulsão entre as cargas eletrostáticas do adsorbato e do adsorvente.

Observações do sistema experimental utilizado mostraram, que na adsorção do metal na presença de surfactante o sistema foi mais estável, quanto à variação do pH das soluções, condição satisfatória para a adsorção do metal, uma vez que, a manutenção do pH abaixo do PCZ do adsorvente favorece a remoção do metal por interações eletrostáticas devido à presença de cargas positivas na superfície do adsorvente. Souza (2008), empregou um sistema de adsorção similar na adsorção de Cr(VI) por CAG comercial e manteve o pH da solução controlado abaixo do PCZ do adsorvente, em sistema batelada (90 min.), por adição contínua de uma solução de ácido sulfúrico.

Ahn et al. (2003) observaram o mesmo comportamento, quanto à variação do pH em um sistema de adsorção de metal na presença de surfactante aniônico, e propuseram o seguinte mecanismo para explicar a estabilidade do pH do meio aquoso: grupos da superfície do carvão ativado sofrem desprotonação, os íons H^+ liberados são ligados à cabeça hidrofílica do surfactante aniônico (negativa), a presença de H^+ provoca uma rápida queda do pH do meio aquoso. Assim, o pH do meio sofre um aumento mais lento. A partir dos dados

experimentais deste trabalho, tal fato pode ser observado nos resultados dos ensaios de adsorção realizados em uma 1 h. de processo, conforme mostrado no Gráfico 5.10 e Tabelas (Apêndice C). Pelo mecanismo, usual de adsorção de espécies aniônicas de cromo, os íons H^+ são retirados da solução aquosa para protonar os grupos de superfície ionizáveis, que por sua vez serão os responsáveis pela adsorção do metal da solução. Esse mecanismo de adsorção promove um rápido aumento do pH do meio aquoso. Esse fato pode ser observado no (Gráfico 5.10), ensaios de adsorção sem adição de surfactante realizados em 1 h. de processo, pontos sólidos sobre o eixo das ordenadas.

Os bons resultados de remoção do metal e estabilidade do pH do meio aquoso aliado são promissores para a implementação da adsorção em colunas de leito fixo. Para tal, várias etapas do processo, ainda precisam ser estudadas, entre elas, a verificação da remoção simultânea do metal e do surfactante para os valores preconizados na legislação brasileira, para o lançamento de efluentes líquidos tratados.

6. CONCLUSÕES

O adsorvente carvão ativado granular (CAG) utilizado possui uma estrutura porosa, com uma área superficial significativa. O valor do pH do CAG mostrou que o adsorvente tem caráter básico.

O ponto de carga zero (PCZ) ou pH do ponto de carga zero (pH_{PZC}) do CAG foi igual ao intervalo (4,8 – 8,6). Os resultados obtidos mostraram que para valores de pH da solução menores do que o valor (4,8) a superfície do CAG é positiva e para valores de pH da solução maiores do que (8,6) a carga da superfície do CAG é negativa.

Os grupos funcionais de superfície do carvão ativado granulado (CAG) comercial são predominantemente grupos básicos, que têm baixo teor de oxigênio e alta hidrofobicidade. Dos grupos ácidos determinados, o grupo fenólico encontra-se em maior concentração do que os demais grupos ácidos (grupos carboxílicos e lactonas).

O CAG comercial utilizado como adsorvente mostrou significativa afinidade pelo surfactante aniônico (LAS), a partir de soluções aquosas, sem a presença do metal, os resultados de remoção percentual foram superiores a 99 %. De modo contrário houve baixa remoção do metal das soluções aquosa, sem a adição de LAS, valores em torno de 15%. Para a adsorção do LAS, as interações hidrofóbicas foram as mais significativas. Na adsorção do metal as interações eletrostáticas foram pouco significativas. Os resultados obtidos foram influenciados pela química da superfície do adsorvente.

O sistema de adsorção estudado promoveu uma remoção significativa de Cr(VI) na presença de diferentes concentrações de LAS. A quantidade adsorvida em função da concentração do LAS aumentou com a concentração do metal em solução. Enquanto que, o percentual de remoção em função das concentrações de LAS diminuiu com o aumento da concentração do metal. A remoção do metal foi superior para o tempo de processo de 24 h. (70%) do que para os ensaios realizados em um tempo de processo de 1 h. (50 %). A adsorção das espécies de Cr(VI), a partir das soluções sem a adição do surfactante LAS não foi significativa, os percentuais de remoção foram inferiores a 15 % (24 h. de processo) e, em torno de 10% (1 h de processo).

O efeito do surfactante na remoção percentual do metal foi atribuído à redução do valor do pH da solução, para valores inferiores ao PCZ do adsorvente. Além disso, a presença do surfactante no meio aquoso promoveu uma maior estabilidade do pH do sistema, ocasionando um aumento gradual desse parâmetro, mais lento do que à variação de pH, normalmente observada nos sistemas de adsorção de espécies de cromo por carvão ativado, sem surfactante.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudar a adsorção de Cr(VI)-LAS/CAG de corrente líquida, para verificar a remoção percentual dos dois adsorbatos, pois o surfactante é considerado um contaminante de águas naturais.

Estudar a adsorção Cr(VI)-LAS/CAG, em coluna em leitos fixo. Para aplicações em tratamento de águas residuárias.

REFERÊNCIAS

- ABDESSEMED, D; NEZZAL, G. Treatment of primary effluent by coagulation- adsorption-ultrafiltration for reuse. **Desalination**, v.152, n. 1-3, p.367 – 373, Feb., 2002.
- AHN, C. K.; KIM, Y.M.; WOO, S. H.; PARK, J. M.. Selective adsorption of phenanthrene dissolved in surfactant solution using activated carbon. **Chemosphere**, v. 69, n. 11, p. 1681–1688, nov., 2007.
- AHN, C. K.; PARK, D.; WOO, S. H.; PARK, J. M. Removal of cationic heavy metal from aqueous solution by activated carbon impregnated with anionic surfactants. **Journal of Hazardous Materials**, v.164, v. 2-3, p. 1130–1136, May, 2009a.
- AHN, C. K.; KIM, C.K.; WOO, S. H.; PARK, J. M. Removal of cadmium using acid – treated activated carbon in the presence of nonionic and/or anionic surfactants. **Hydrometallurgy**, v.99, n. 3-4, p. 209 – 213, nov., 2009b.
- AHN, C. K.; WOO, S. H.; PARK, J. M. Selective adsorption of phenanthrene in nonionic-anionic surfactant mixtures using activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v.158, n. 2, p. 115–119, Apr., 2010.
- ALKAN, M.; DEMIRBAS, O.; DOGAN, M. Electrokinetic properties of kaolinite in mono- and multivalent electrolyte solutions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 83, n. 1-3, p. 51–59, Sept., 2005.
- AL-HAMDAN, A, Z.; REDDY, K. R. Surface Speciation Modeling of Heavy Metals in Kaolin: Implications for Electrokinetic Soil Remediation Processes. **Adsorption**, v. 11,n. 5-6, p. 529–546, 2005.
- ALVES, A. C. M. **Avaliação do tratamento de efluentes líquidos contendo cromo e chumbo por adsorção em carvão ativado**. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento) - Universidade Federal de Alagoas. Maceió, 2007.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA. Standard Methods for the Examination: **Water and Wastewater**, 20th ed. Washington, APHA, AWWA, WPCF, 2005.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Standard Test Method for Particle Size Distribution of Granular Activated Carbon Method: ASTM 2862,1997.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Standard Test Method for pH of Activated Carbon Method: ASTM 3838, 2005
- AMIGO, N. A. **Propriedade das normas de lançamento de esgoto**. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) – Fundação Oswaldo Cruz – ENSP/DSSA. SP, 1998.
- AMORIM, W. B. **Estudo do processo de dessorção do cromo hexavalente presente em algas marinhas provenientes do processo de biossorção**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, 2000.

ATTWOOD, D.; FLORENCE, A. T. **Surfactant Systems**. London: Chapman and Hall, 1983, p.25.

AYRANCI, E.; DUMAN, O. Removal of anionic surfactants from aqueous solutions by adsorption onto high area activated carbon cloth studied by in situ UV spectroscopy. **Journal of Hazardous Materials**, v.148, n. 1-2, p. 75- 82, Sept., 2007.

BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan. **Chemosphere**, v. 54, p. 951–967, 2004.

BALDISSARELLI, V. Z. **Estudo da adsorção do corante reativo preto 5 sobre carvão ativado: caracterização do adsorvente e determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Regional de Blumenau. Blumenau-SC, 2006.

BASAR, C. A.; KARAGUNDUZ, A.; KESKINLER, B.; ÇAKICI, A. Effect of presence of ions on surface characteristics of surfactant modified powdered activated carbon (PAC). **Applied Surface Science**, v. 218, n. 1-4, p. 169 – 174, Sept., 2003.

BASAR, C. A.; KARAGUNDUZ, A.; ÇAKICI, A. KESKINLER, B. Removal of surfactants by powdered activated carbon and microfiltration. **Water Research**, v. 38, n.8, p. 2117 – 2124, Apr., 2004.

BANDOSZ, T. J. Effect of pore structure and surface chemistry of virgin activated carbons on removal of hydrogen sulfide. **Carbon**, v. 37, n. 3, p. 483-491, Feb., 1999.

BASSET, J. DENNEY, R. C., JEFFERY, G. H., MENDHAM, J. **Vogel análise inorgânica quantitativa**. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1981.

BOEHM, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. **Carbon**, v. 32, n.5, p. 759-769, 1994.

BOEHM, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical Assessment. **Carbon**, v. 40, n. 2, p. 145-149, Feb., 2002.

BOURIKAS, K.; VAKROS, J.; KORDULIS, C.; LYCOURGHOTIS, A. A. Potentiometric Mass Titrations: Experimental and theoretical establishment of a new technique for determining the point of zero charge (pzc) of metal (hydr)oxides. **J. Phys. Chem.**, v. 107, n.35, p. 9441-9451, 2003.

BUENO, B. Y. M. **Aspectos Cinéticos da Remoção de Cromo (III) por Flotação de Precipitados**. Dissertação (mestrado). Ciência dos Materiais e Metalurgia - Pontifícia Universidade Católica. Rio de Janeiro, 2003.

BUENO, C. I. C.; CARVALHO, W. A. Remoção de chumbo (II) em sistemas descontínuos por carvões ativados com ácido fosfórico e com vapor. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 1911 – 1918, 2007.

CHEN, J. P; YIACOUMI, S. Biosorption of metal ions from aqueous solutions, **Separation Science and Technology**, v. 32, p. 51-69, 1997.

CHEREMISINOFF, P.N; ELLERBUSCH, F. (ed.). **Carbon Adsorption Handbook**. Michigan: Ann Arbor Science, 1978.

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

CITRANINGRUM, M.; GUNAWAN, N. I.; ISMADJI, S. Improved adsorption capacity of commercially available activated carbon norit row 0.8 supra with thermal treatment for phenol removal. **Journal of Environmental Protection Science**, v.1, p. 62-74, 2007.

CLAUDINO, A. **Preparação de Carvão Ativado A Partir De Turfa e Sua Utilização Na Remoção De Poluentes**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis-SC, 2003.

CONTESCU, A.; CONTESCU, C.; PUTYERA, K.; SCHWARZ, J.A. Surface acidity of carbons characterized by their continuous pK distribution and Boehm titration. **Carbon**, v.35 n. 1, p. 83-94,1996.

COULSON, J. M; RICHARDSON, J.F. **Tecnologia Química**. 3ed. Oxford: Fundação Calouste Gulberkian, 1979 v. 3.

ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY. KIRK-OTHNER. New York: Wiley – **Interscience**, 1978.v. 22, p. 342-428.

FARIA, P. C. C; ÓRFÃO, J. J. M; FIGUEIREDO, J. L; PEREIRA, M. F. R. Adsorption of aromatic compounds from the biodegradation of azo dyes on activated carbon. **Applied Surface Science**, v. 254, p. 3497-3503, 2008.

FERNANDES, R. **Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2005.

FERREIRA, O. P; ALVES, O. L.; MACEDO, J. S., GIMENEZ, I. F.; BARRETO, L. S. Ecomateriais: desenvolvimento e aplicação de materiais porosos funcionais para proteção ambiental. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 464 - 467, 2007.

FIOL, N.; VILLAESCUSA, I. Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies. **Environ Chem Lett**, v. 7, n. 1, p. 79-84, 2008.

FLETCHER, A. J.; YÜZAK Y.; THOMAS M. Adsorption and desorption kinetics for hydrophilic and hydrophobic vapors on activated carbon. **Carbon**, v. 44, n. 5, p. 989 – 1004, Apr., 2006.

FOUST, A. S. et al. **Principles of Unit Operations**. 2.ed. New York: John Wiley & Sons, 1982.

FRANCHI, J.G; **A utilização de Turfa como Adsorvente de Metais Pesados**. Tese (Doutorado em Geoquímica e Geotectônica) – Universidade de São Paulo. São Paulo, 2004.

GOMIDE, R. **Operações unitárias: Separações mecânicas**. São Paulo, Gomide. v. 3, p. 199, 1980.

GONZÁLEZ- GARCÍA, C. M.; GONZÁLEZ–MARTÍN, M. L.; GÓMEZ– SERRANO, V.; BRUQUE, J. M.; LABAJOS-BRONCANO, L. Analysis of the adsorption isotherms of a non-ionic surfactant from aqueous solution onto activated carbons. **Carbon**, v. 39, n. 6, p. 849 – 855, May,2001.

GREGG, S. J; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. Londres: Ed: Academic Press, 1982.

GUPTA, S.; WIESE, D. Soap, fats acids and synthetic detergents. In: KENT, J. A. **Riegel's handbook of industrial chemistry**. 9 th. ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992. P. 1013 – 1049.

HOEFT, C. E.; ZOLLARS, R. L. Adsorption of single anionic surfactants on hydrophobic surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.177,n. 1, p.171-178, 1996.

JUNG, W. M.; AHN, H. K.; LEE, Y.; KIM.P, K.; RHEE, S. J.; PARK, T. J.; PAENG, J. K. Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbons (GAC). **Microchemical Journal**, v. 70, n. 2, p. 123-131, 2001.

KHEZAMI, L; CAPART, R. Removal of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbons: Kinetic and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 123, n. 1-3, p. 223–231, 2005.

KHAN, M. N.; SARWAR, A. Determination of points of zero charge of natural and treated adsorbents. **Surface Review and Letters**, v. 14, n. 3, p. 461-469, 2007.

KIM, JUNG-HEE; WU, S. H.; PENDLETON, P. Effect of Surface Properties of Activated Carbons on Surfactant Adsorption Kinetics. **Korean J. Chem. Eng.**, v. 22, n. 5, p.705-711, 2005.

KLEINÜBING, J. S. **Remoção de Cádmio, Chumbo e Cobre Utilizando Zeólita Natural Clinoptilolita em Coluna de Leito Fixo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2006.

KURNIAWAN, T.A.; CHAN, G.Y.S.; LO, WAI-HUNH; BABEL, S. Comparisons of low – cost adsorbents for treating wasterwaters laden with heavy metals. **Science of the Total Environment**, v. 366, n. 2-3, p. 409 – 426, 2006.

LÁSZLÓ, K.; TOMBÁ CZ, E.; NOVÁK, C. pH – dependent adsorption and desorption of phenol and aniline on basic activated carbon. **Colloids and Surface**, v.306, p. 95 – 101, 2007.

LIU, S. X. et al. Activated carbon with excellent chromium(VI) adsorption performance prepared by acid–base surface modification. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, n. 1, p. 315–319, 2007.

MANIASSO, N. Ambientes micelares em química analítica. **Química Nova**, v. 24, n.1, p. 87- 93, 2001.

MEZZARI, I.A. **Utilização de carvões adsorventes para o Tratamento de efluentes contendo pesticidas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2002.

MOHAN, D; PITTMAN, J. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 2, p. 762-811, 2006.

MOHAN, D; SINGH, K. P. Granular activated carbon, In: LEHR, J.; KEELEY, J.; LEHR, J. (Eds.). **WATER ENCYCLOPEDIA: Domestic, Municipal, and Industrial Water Supply and Waste Disposal**. New York: Wiley/Interscience, 2005.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, v.42, n. 1, p. 83 – 94, 2004.

MUCCIACITO, J. C. Conceitos e aplicações do carvão ativado. **Revista Meio Filtrante**, v. 5, n. 22, set./out., 2006. Disponível em:<[HTTP://WWW.meiofiltrante.com.br](http://WWW.meiofiltrante.com.br)> Acesso em: 19.08.2011.

MUSTAFA, S.; DILARA, B.; NARGIS, K.; NAEEM, A.; SHAHIDA, P. Surface properties of the mixed oxides of iron and silica. **Colloids and Surfaces**, v. 205, n. 3, p. 273-282, 2002

MYERS, D. **Surfactant science and technology**. 2nd, ed. Weinheim VCH Publishers, 1992.

NAMANE, A.; MEKARZIA, A.; BENRACHEDI, K.; BELHANECH-BENSEMRA, N.; HELLAL, A. Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with $ZnCl_2$ and H_3PO_4 . **Journal of Hazardous Materials**, v. 119, n. 1-3, p. 189 – 194, 2005.

NITSCHKE, M.; PASTORE, G. M. Biossurfactantes: Propriedade e aplicações. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 772 - 776, 2002.

PARIA, S., KHILAR, K. C. A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid–water interface. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.110, n. 3, p. 75–95, 2004.

PENTEADO, J. C. P.; EL SEOUD, O. A.; CARVALHO, L. R. F. Alquilbenzeno sulfonato linear: uma abordagem ambiental e analítica. **Química Nova**, v. 29, n. 5, p. 1038 – 1046, 2006.

PERRY, R.H; CHILTON, C. H. **Manual de Engenharia Química**. 5. ed. Rio de Janeiro. Guanabara Dois, 1986.

RADOVIC L. R, MORENO-CASTILLA C, RIVERA-UTRILLA J. Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions. **Chemistry And Physics of Carbon** v. 27, p. 227–405, 2000.

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

ROBLES, J.O.; REGALBUTO, J.R. The engineering of Pt/ carbon catalyst preparation for application on proton exchange fuel cell membrane (PEFCM). **REU 2004 Summer Program. Chicago.** University of Illinois at Chicago, 2004 (Paper).

ROUQUEROL, E.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption: by powders & porous solids.** San Diego: Academic Press, 1999.

ROSEN, M. J. **Surfactants and Interfacial Phenomena**, 2. ed. New York, John Wiley & Sons, 1989, p39.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes.** New York. John Wiley & Sons, 1984.

SALAGER, J. L. **Surfactants.** Mérida, Venezuela: Universidad de Los Andes, 2002. (cuaderno FIRP n. 300-A).

SCHRAMM, L. L. **Emulsions, foams, and suspensions.** Fundamentals and applications. Canada, WILEY-VCH, 2005.

SCHRAMM, L. L.; STASIUK, E.N.; MARANGONI, D. G. Surfactants and their applications. **Annual Report on the Progress of Chemistry, Section C. Phys. Chem.** v. 99, p. 3-48, 2003.

SCHOUTEN, N.; HAM, L.G.J. VAN DER; EUVERINK, G. W.; HAAN, A.B. DE. Selection and evaluation of adsorbents for the removal of anionic surfactants from laundry rinsing water. **Water Research**, v.41, n. 18, p. 4233 – 4241, 2007

SCHOUTEN, N.; HAM, L.G.J. VAN DER; EUVERINK, G. W.; HAAN, A.B. DE. Kinetic analysis of anionic surfactants adsorption from aqueous solution onto activated carbon and layered double hydroxide with the zero length column method. **Separation and Purification Technology**, v. 68, n. 2, p. 199 – 207, 2009.

SHARMA I.; GOYAL, D. Adsorption kinetics; bioremoval of trivalent chromium from tannery effluent by aspergillus SP. biomass. **Research journal of environmental**, v.4, (1): 1-12, 2010.

SHINODA, K.; NAKAGAWA, T.; TAMAMUSHI, B.; ISEMURA, T. **Colloidal Surfactants.** New York: Academic Press, 1963, p. 217.

SHREVE, R.N.; BRINK JR., J.A. **Indústrias de processos químicos.** 4 ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1997.

SOARES, A. G. **Adsorção de gases em carvão ativado de celulignima.** Tese (Doutorado), Instituto de Física- Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP, 2001.

SOUZA, R. S. **Adsorção de cromo (VI) de soluções diluídas, utilizando CAG por sistema em batelada e em leito fixo.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pará. Belém-Pará, 2008.

SOUZA, R.S., SENA, R. S. F., GARCIA JUNIOR, M. R. L., SILVA, D. L., CARVALHO, S. L. Adsorção de cromo hexavalente em CAG utilizando sistema Batelada e pH controlado. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA*, 17, 2008, Recife. **Anais ... Recife, PE.ABEQ**, 2008.

SUZUKI, M. **Adsorption engineering**. Kodansha, Tokyo: Elsevier, Chemical engineering monographs, 1990.

TADROS, T. F. **Applied surfactants**. Principles and Applications, Kingdom. WILEY-VCH, United, 2005.

TATY - COSTODES, V. C. ; FAUDUET, H.; PORTE, C.; DELACROIX, A. Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of pinus sylvestris. **Journal of Hazardous Materials**, v. 105, n.1-3, p. 121 – 142, 2003.

UYSAL, M.; AR, I. Removal of Cr(VI) from industrial wastewaters by adsorption Part I: Determination of optimum conditions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, n. 2, p. 482–491, 2007.

VAKROS, J.; KORDULIS, C.; LYCOURGHOTIS, A. Potentiometric mass titrations: a quick scan for determining the point of zero charge. **Chem. Commun**, n. 17, p. 1980-1981, 2002.

VALENCIA, C. A. V. **Aplicação da Adsorção em Carvão Ativado e outros Materiais Carbonosos no Tratamento de Águas Contaminadas por Pesticidas de Uso agrícola**. Dissertação (Mestrado). Pontifca Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2007.

VALIX, M.; CHEUNG, W. H.; ZHANG, K. Role of heteroatoms in activated carbon for removal of hexavalent chromium from wastewaters. *Journal of Hazardous Materials*, v. B-135, p. 395–405, 2006.

XIAO, JIN-XIN; ZHANG, Y.; WANG, C.; ZHANG, J.; WANG, CHUN-MING; BAO, YAN-XIAN; ZHAO, ZHEN-GUO. Adsorption of cationic – anionic surfactant mixtures on activated carbon. **Carbon**, v. 43, n. 5, p. 1032 – 1038, May, 2005.

YANG, R. T. **Adsorbents: Fundamentals and Applications**. New Jersey, John Wiley & Sons, 2003.

YIN, C. Y; AROUA, M. K.; DAUD, W. M. A. W. Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. **Separation and Purification Technology**, v. 52, n. 3, p.403–415, 2007.

WU, S.H.; PENDLETON, P. Adsorption of anionic surfactant by activated carbon: effect of surface chemistry, ionic strength, and hydrophobicity. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 243, n. 2, p.306-315, 2001.

ZHAO, N.; WEI, N.; LI, J.; QIAO, Z.; CUI, J.; HE, F. Surface properties of chemically modified activated carbons for adsorption rate of Cr (VI). **Chemical Engineering journal**, v. 115 p. 133-138, 2005.

ZOR, S. Investigation of the adsorption of anionic surfactants at different pH values by means of active carbon and the kinetics of adsorption. **J. Serb. Chem. Soc.**, v. 69, n. 1, p. 25 – 32, 2004.

**APÊNDICE A - ADSORÇÃO DE Cr (VI) POR CAG SEM SURFACTANTE EM
24 HORAS DE PROCESSO**

Tabela - Adsorção de Cr(VI) por CAG

C_{im} (mg/L)	C_{em} (mg /L)	q_{em} [mg Cr(VI)/g CAG]	%R	pH _{inicial}	pH _{final}
5,0	4,4	0,02	12,1	5,4	8,0
7,0	5,9	0,03	15,1	5,3	8,0
8,5	7,5	0,02	11,5	5,3	8,0
10,0	8,7	0,03	12,6	5,2	8,0
12,0	10,7	0,03	10,7	5,1	8,0
15,0	13,1	0,05	12,9	5,3	8,0
17,0	14,9	0,05	12,3	5,2	8,0
18,5	16,1	0,06	12,8	5,0	8,0
20,0	17,4	0,07	13,0	5,0	8,0

C_{im} concentração inicial de Cr(VI); C_{em} , concentração de equilíbrio do Cr(VI);
 q_{em} , quantidade de Cr(VI) adsorvida na fase sólida.

APÊNDICE B - ADSORÇÃO DE Cr (VI) POR CAG A PARTIR DE SOLUÇÕES DE SURFACTANTE (LAS) EM 24 HORAS DE PROCESSO

Tabela - Conc. Inicial do Cromo [$C_{im}=5$ mg Cr(VI)/L].

C_i [mg /L]	C_{em} (mg /L)	q_{em} [mg Cr(VI)/g CAG]	%R	pH _{inicial}	pH _{final}
0	3,99	0,015	20	5,4	8,0
70	4,26	0,018	15	3,6	8,0
140	4,06	0,023	19	3,3	8,0
210	3,39	0,040	32	3,1	8,0
280	2,60	0,060	48	3,0	8,0
350	2,49	0,062	50	2,9	8,0
533	1,85	0,078	63	2,8	8,0
700	1,35	0,091	73	2,7	8,0

C_i , concentração inicial de LAS; C_{em} , concentração de equilíbrio do Cr(VI); q_{em} , quantidade de Cr(VI) adsorvida na fase sólida.

Tabela - Conc. Inicial do metal [$C_{im}=10$ mg Cr(VI)/L].

C_i (mg /L)	C_{em} [mg /L]	q_{em} [mg Cr(VI)/g CAG]	%R	pH _{inicial}	pH _{final}
0	8,74	0,032	13	5,2	8,0
70	9,16	0,021	8	3,6	8,0
140	7,98	0,050	20	3,3	8,0
210	7,02	0,074	30	3,1	8,0
280	6,12	0,097	39	3,0	8,0
350	5,61	0,110	44	2,9	8,0
533	4,24	0,148	58	2,7	8,0
700	3,49	0,163	65	2,7	8,0

C_i , concentração inicial de LAS; C_{em} , concentração de equilíbrio do Cr(VI); q_{em} , quantidade de Cr(VI) adsorvida na fase sólida.

Tabela - Conc. inicial do metal [$C_{im}=15$ mg Cr(VI)/L].

C_i [mg /L]	C_{em} (mg /L)	q_{em} [mg Cr(VI)/g CAG]	%R	pH _{inicial}	pH _{final}
0	13,06	0,048	13	5,3	8,0
70	13,09	0,048	13	3,6	8,0
140	12,05	0,074	20	3,2	8,0
210	10,87	0,103	28	3,1	8,0
280	10,01	0,125	33	3,0	8,0
350	8,64	0,159	42	2,9	8,0
533	7,15	0,196	52	2,7	8,0
700	5,53	0,237	63	2,7	8,0

C_i , concentração inicial de LAS; C_{em} , concentração de equilíbrio do Cr(VI); q_{em} , quantidade de Cr(VI) adsorvida na fase sólida.

Tabela - Conc. inicial do metal [$C_{im}=20$ mg Cr(VI)/L]

C_i (mg/L)	C_{em} (mg /L)	q_{em} [mg Cr(VI)/g CAG)	%R	pH _{inicial}	pH _{final}
0	17,39	0,065	13,0	5,0	8,0
70	17,09	0,073	14,5	3,6	8,0
140	15,90	0,102	20,5	3,2	8,0
210	14,96	0,126	25,2	3,0	8,0
280	13,21	0,170	34,0	3,1	8,0
350	12,63	0,184	36,8	2,9	8,0
533	10,04	0,249	49,8	2,8	8,0
700	8,45	0,289	57,8	2,8	8,0

C_i , concentração inicial de LAS; C_{em} , concentração de equilíbrio do Cr(VI); q_{em} , quantidade de Cr(VI) adsorvida na fase sólida.

APÊNDICE C - ADSORÇÃO DE CR(VI) POR CAG, NA PRESENÇA DE SURFACTANTE (LAS) EM 1(UMA) HORA DE PROCESSO

Tabela - Adsorção de Cr(VI) por CAG sem adição de LAS

C_{im} (mg/L)	C_{em} (mg /L)	q_{em} [mg Cr(VI)/g CAG]	%R	pH _{inicial}	pH _{final}
5,0	4,90	0,002	2	5,4	8,0
10,0	9,52	0,01	5	5,2	8,0
15,0	14,06	0,02	6	5,3	8,0
20,0	18,24	0,04	9	5,0	8,0

C_{im} concentração inicial de Cr(VI); C_{em} , concentração de equilíbrio do Cr(VI); q_{em} , quantidade de Cr(VI) adsorvida na fase sólida.

Tabela - Concentração inicial do metal [$C_{im}=5$ mg Cr (VI)/L]

C_i (mg/L)	C_{em} (mg (L)	q_{em} [mg Cr(VI)/g CAG]	%R	pH _{inicial}	pH _{final}
0	4,90	0,002	2	5,4	7,9
70	4,70	0,008	6	3,6	7,3
140	4,11	0,022	18	3,3	5,5
210	3,91	0,027	22	3,1	6,7
280	3,57	0,036	29	3,0	6,5
350	3,25	0,044	35	2,9	6,2
533	2,98	0,051	40	2,8	6,0
700	2,29	0,068	54	2,7	4,4

C_i , concentração inicial de LAS; C_{em} , concentração de equilíbrio do Cr(VI); q_{em} , quantidade de Cr(VI) adsorvida na fase sólida.

Tabela - Concentração inicial do metal [$C_{im}=10$ mg Cr(VI)/L]

C_i (mg /L)	C_{em} (mg /L)	q_{em} [mg Cr(VI)/g CAG]	%R	pH _{inicial}	pH _{final}
0	9,52	0,01	5	5,2	7,7
70	9,39	0,02	6	3,6	6,6
140	8,38	0,04	16	3,3	5,4
210	7,59	0,06	24	3,1	6,1
280	7,34	0,07	27	3,0	6,1
350	6,76	0,08	32	2,9	5,5
533	5,77	0,11	42	2,7	5,2
700	5,4	0,12	46	2,7	4,5

C_i , concentração inicial de LAS; C_{em} , concentração de equilíbrio do Cr(VI); q_{em} , quantidade de Cr(VI) adsorvida na fase sólida.

Tabela - Concentração inicial do metal [$C_{im}=15$ mg Cr(VI)/L].

C_i (mg/L)	C_{em} (mg/L)	q_{em} [mg Cr(VI)/g CAG]	%R	pH _{inicial}	pH _{final}
0	14,06	0,02	6	5,3	7,7
70	13,56	0,04	10	3,6	6,0
140	12,81	0,05	15	3,2	5,7
210	11,96	0,08	20	3,1	5,9
280	11,34	0,09	24	3,0	6,1
350	9,82	0,13	35	2,9	5,9
533	8,76	0,16	42	2,7	5,9
700	7,97	0,18	47	2,7	4,4

C_i , concentração inicial de LAS; C_{em} , concentração de equilíbrio do Cr(VI); q_{em} , quantidade de Cr(VI) adsorvida na fase sólida.

Tabela - Concentração inicial de metal [$C_{im}=20$ mg Cr(VI)/L].

C_i (mg/L)	C_{em} (mg/L)	q_{em} [mg Cr(VI)/g CAG]	%R	pH _{inicial}	pH _{final}
0	18,24	0,04	9	5,0	8,1
70	18,35	0,04	8	3,6	6,8
140	17,08	0,07	15	3,2	6,6
210	16,22	0,09	19	3,0	6,7
280	15,73	0,11	21	3,1	5,9
350	13,83	0,15	31	2,9	6,2
533	12,98	0,18	35	2,8	6,1
700	12,71	0,18	36	2,8	4,7

C_i , concentração inicial de LAS; C_{em} , concentração de equilíbrio do Cr(VI); q_{em} , quantidade de Cr(VI) adsorvida na fase sólida.