

Maria Alice Prado Cechinel

**APLICAÇÃO DE PROCESSO ADSORTIVO NA REMOÇÃO DE
CHUMBO DE EFLUENTES PETROQUÍMICOS SINTÉTICOS**

Dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza

Coorientador: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

Florianópolis
2013

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Cechinel, Maria Alice Prado

APLICAÇÃO DE PROCESSO ADSORTIVO NA REMOÇÃO DE
CHUMBO DE EFLUENTES PETROQUÍMICOS SINTÉTICOS
[dissertação] / Maria Alice Prado Cechinel ; orientadora, Selene Maria de
Arruda Guelli Ulson de Souza ; co-orientador, Antônio Augusto Ulson de
Souza . - Florianópolis, SC, 2013.

91 p. ; 21cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro
Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Adsorção. 3. Carvão Ativado. 4. Chumbo. 5.
Efluente. I. de Arruda Guelli Ulson de Souza , Selene Maria. II. Ulson de
Souza , Antônio Augusto. III. Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Dedico este trabalho aos meus pais,
Luiz e Fabíola, ao meu irmão André e
ao meu avô Celeste.

AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da UFSC, pela oportunidade de realizar o mestrado;

À Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis através do Programa de Formação de Recursos Humanos ANP-MECPETRO-PRH09, pela bolsa e apoio financeiro concedidos viabilizando o desenvolvimento desta pesquisa.

À minha orientadora, Professora Selene Maria Arruda Guelli Ulson de Souza e ao Professor Antônio Augusto Ulson de Souza, pela confiança no meu trabalho, pelos conhecimentos transmitidos, e pela oportunidade de realizar esta pesquisa;

Aos meus pais Luiz Antônio e Fabíola, ao meu irmão André e ao meu avô Celeste, pelo amor, carinho, ajuda, apoio, conselhos e incentivo nos momentos alegres e também nos difíceis;

Ao meu namorado e amigo, Guilherme, pelos conselhos, compreensão, paciência, carinho e amor;

Às amigas e colegas de pesquisa Fernanda, Ingrid e Fabíola, por estarem sempre dispostas a sanar minhas dúvidas com seus conhecimentos e por engrandecer meu trabalho com suas sugestões.

Aos amigos do LABSIN/LABMASSA, pela companhia nas horas de estudo, mas também nas horas descontraídas.

E a todos que, embora não citados neste agradecimento, de alguma forma contribuíram com o desenvolvimento deste trabalho.

Eu tropeço no possível, e não desisto de fazer a descoberta do que tem dentro da casca do impossível.

(Calos Drummond de Andrade)

RESUMO

A indústria petrolífera é considerada uma das principais responsáveis pela poluição das águas, visto que os efluentes gerados por ela possuem alto teor de contaminantes, como os metais pesados. O chumbo, um dos metais pesados presente nos efluentes petroquímicos, apresenta risco para a saúde humana e para o meio aquático mesmo em baixas concentrações. Muitos estudos para a remoção de chumbo em efluentes são realizados por adsorção com carvão ativado, reconhecido como um ótimo adsorvente para purificação de águas. Este trabalho teve como objetivo remover chumbo de efluentes sintéticos por processo adsorptivo utilizando carvão ativado de ossos bovinos como adsorvente. Foram realizados ensaios de caracterização físico-química do carvão, a avaliação das condições ótimas para os parâmetros pH e tempo de contato, os estudos cinéticos e isotérmicos de equilíbrio, bem como o estudo para reutilização do adsorvente. Observou-se a necessidade de realização de tratamento químico para o carvão ativado, pois este apresentava alta porcentagem de grupos carbonatos e fosfatos. O tratamento químico com HNO_3 , além de remover fósforo e cálcio da composição química elementar, aumentou a área superficial significativamente, bem como sua microporosidade. O carvão ativado apresentou concentração de grupos funcionais de superfície ácidos maior que dos grupos básicos, dando-lhe característica de bom trocador catiônico. O pH_{pzc} determinado foi igual a 4,0 e o tempo mínimo de contato foi de 6 horas para a realização dos ensaios. Foi observado que o tempo para o equilíbrio cinético diminuiu com o aumento da concentração inicial de metal na solução e os valores encontrados para q_{exp} foram de 32,1, 50,1, e 42,3 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para concentração de 100, 150 e 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem representou melhor os dados experimentais para todas as concentrações iniciais estudadas, apresentando bons coeficientes de correlação linear. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram utilizados para ajustar os dados experimentais e estes apresentaram boa correlação, sendo o modelo de Langmuir o que melhor descreveu o equilíbrio, apresentando melhor R^2 . Verificou-se que a dessorção com HCl apresentou maior eficiência, o tempo mínimo para o equilíbrio de dessorção foi de 3 horas e a recuperação é de aproximadamente 50%.

Palavras-chave: Adsorção;chumbo;carvão ativado.

ABSTRACT

The oil industry is considered one of the main causes of water pollution since the effluents generated by it have high levels of contaminants such as heavy metals. Lead, one of the heavy metals present in the petrochemical effluents, presents a risk to human health and to water environments even at low concentrations. Many studies for lead removal in wastewater are carried out by adsorption with activated carbon, recognized as an excellent adsorbent for water purification. This work's objective was to remove lead from synthetic wastewater by adsorptive process using activated carbon from bovine bones as adsorbent. Tests of physical-chemical characterization of coal were made, as well as the evaluation of optimum conditions for the pH and contact time parameters, kinetic and isothermal equilibrium studies, and the study for reuse of the adsorbent. It was observed a need for conducting chemical treatment for activated carbon, since it had a high percentage of carbonate and phosphate groups. The chemical treatment with HNO_3 , besides removing the calcium and phosphorus from the chemical composition, also increased the surface area significantly, as well as its microporosity. The activated carbon presented a concentration of surface functional groups of acids higher than basic groups, giving it a good cation exchanger characteristic. The determined pH_{pcz} was equal to 4.0 and the minimum contact time was 6 hours for the tests to be made. It was observed that the kinetic equilibrium time decreases with the increase of initial metal concentration in the solution and the values found for q_{exp} were 32.1, 50.1 and 42.3 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ for concentrations of 100, 150 and 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. The pseudo-second order kinetic model best represented the experimental data for all initial concentrations studied, presenting good linear correlation coefficients. The Langmuir and Freundlich models were used to adjust the experimental data and these showed good correlation, being the Langmuir model the one that best described the balance, showing better R^2 . It was verified that the desorption with HCl presented the highest efficiency, the minimum time for desorption equilibrium was 3 hours and the recovery is approximately 50%.

Keywords: Adsorption; lead; activated carbon.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama das espécies de Pb(II) em função do pH.	36
Figura 2 – Distribuição de tamanho de poro de carvão ativado, sílica gel e alumina ativada.....	39
Figura 3 – Isotermas de adsorção.	45
Figura 4 – Espectro da amostra de Carvão A.	61
Figura 5 – Espectro da amostra de Carvão B.	61
Figura 6 – Imagens do Carvão ativado tipo A obtidas por SEM.....	62
Figura 7 – Imagens do Carvão ativado tipo B obtidas por SEM.....	62
Figura 8 – Tipos de isotermas de adsorção.	63
Figura 9 – Isoterma de adsorção e dessorção de N ₂ a 77,3 K para o Carvão A.	64
Figura 10 – Isoterma de adsorção e dessorção de N ₂ a 77,3 K para o Carvão B.....	64
Figura 11 – Curva de pH de ponto de carga zero (pH _{PCZ}).....	67
Figura 12 – Porcentagem de chumbo precipitado, em 24 h, em função do pH, para concentração de 250 mg.L ⁻¹ de Pb(II).	68
Figura 13 – Efeito do tempo de contato na adsorção de Pb(II) (para T = 25 °C, pH = 4,0±0,3, 120 rpm e m = 0,1 g).....	70
Figura 14 – Efeito das diferentes concentrações (100, 150 e 200 mg.L ⁻¹) nas cinéticas de adsorção de Pb(II) com o carvão ativado de ossos bovinos modificado (T = 25 °C, pH = 4,0±0,3, 120 rpm e m = 0,1 g)..	71
Figura 15 – Ajuste cinético de adsorção de Pseudo-Primeira ordem obtido para o chumbo em diferentes concentrações (T = 25 °C, pH = 4,0±0,3, 120 rpm e m = 0,1 g).....	72
Figura 16 – Ajuste cinético de adsorção de Pseudo-Segunda ordem obtido para o chumbo em diferentes concentrações (T = 25 °C, pH = 4,0±0,3, 120 rpm e m = 0,1 g).....	73
Figura 17 – Dessorção de chumbo de carvão ativado por vários agentes químicos dessorventes (T = 25 °C, 120 rpm e m = 0,1 g).	75
Figura 18 – Cinética de dessorção para o chumbo adsorvido em carvão ativado de ossos bovinos modificado (T = 25 °C, 120 rpm e m = 0,1 g).	76
Figura 19 – Porcentagem adsorvida-dessorvida por ciclo (T = 25 °C, 120 rpm e m = 0,1 g).....	77
Figura 20 – Isotermas de adsorção do íon Pb(II) por carvão ativado de ossos bovinos.	78
Figura 21 – Linearização do modelo de isoterma de Langmuir aplicado aos dados experimentais de adsorção de chumbo.	79

Figura 22 – Linearização do modelo de isoterma de Freundlich aplicado aos dados experimentais de adsorção de chumbo.	79
Figura 23 – Modelos de Langmuir e de Freundlich para a isoterma de adsorção de chumbo.....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Análise elementar do óleo cru típico (% em massa).....	27
Tabela 2 – Concentração de metais pesados encontrados em efluentes derivados da indústria do petróleo.....	29
Tabela 3 – Valores máximos admissíveis de alguns metais pesados para descarte em efluentes.	30
Tabela 4 – Valores máximos admissíveis de alguns metais pesados para águas doces de Classe III.	31
Tabela 5 – Algumas propriedades químicas do chumbo.....	32
Tabela 6 – Resíduos da indústria do petróleo potencialmente contaminados por chumbo.	34
Tabela 7 – Técnicas de modificações da estrutura do carvão ativado: vantagens e desvantagens.....	40
Tabela 8 – Características dos tipos de isotermas de adsorção.	46
Tabela 9 – Características físico-químicas do carvão ativado de ossos bovinos granulados.....	59
Tabela 10 – Composição química elementar da superfície dos carvões ativados A e B.	60
Tabela 11 – Características texturais dos Carvões A e B.....	65
Tabela 12 – Concentração dos grupos funcionais superficiais do carvão ativado.	66
Tabela 13 – Constantes cinéticas de adsorção de pseudo-primeira ordem obtidas para o chumbo nas diferentes concentrações estudadas.....	72
Tabela 14 – Constantes cinéticas de adsorção de pseudo-segunda ordem obtidas para o chumbo nas diferentes concentrações estudadas.....	74
Tabela 15 – Valores obtidos dos parâmetros de adsorção para os modelos de Langmuir.	80
Tabela 16 – Valores obtidos dos parâmetros de adsorção para os modelos de Freundlich.	80

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

C = Concentração do adsorbato na solução em um determinado tempo (mg L^{-1})

C_0 = Concentração inicial da solução (mg.L^{-1})

C_e = Concentração do adsorbato na solução no equilíbrio (mg.L^{-1})

k_F = Constante de Freundlich para a capacidade de adsorção do adsorvente (L.g^{-1})

k_L = Constante de Langmuir para o equilíbrio de adsorção (L.mg^{-1})

k_1 = Constante do modelo de pseudo-primeira ordem (min^{-1})

k_2 = Constante do modelo cinético de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)

m = Massa de adsorvente presente em cada sistema (g)

m_1 = Massa das amostras submetida à análise de teor de cinzas(g)

m_2 = Massa do resíduo (teor de cinzas) após a queima (g)

n = Constante de Freundlich para a intensidade da adsorção (adim.)

q_e = Quantidade de íons metálicos adsorvidos em equilíbrio (mg.g^{-1})

q_{exp} = Quantidade de íons adsorvida experimentalmente (mg.g^{-1})

q_m = Capacidade efetiva de adsorção (mg.g^{-1})

q_t = Quantidade de íons metálicos adsorvidos em tempos diferentes (mg.g^{-1})

q_1 = Quantidade de íons metálicos adsorvidos no equilíbrio cinético de pseudo-primeira ordem (mg.g^{-1})

q_2 = Quantidade de íons metálicos adsorvidos no equilíbrio cinético de pseudo-segunda ordem (mg.g^{-1})

R_L = Parâmetro de equilíbrio de Langmuir (adim.)

R^2 = Coeficiente de correlação linear (adim.)

t = Tempo de adsorção (min ou h)

T = Temperatura de adsorção ($^{\circ}\text{C}$)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	23
1.1 OBJETIVOS.....	24
1.1.1 Objetivo Geral	24
1.1.2 Objetivos Específicos.....	24
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
2.1 PETRÓLEO.....	27
2.1.1 O Petróleo no Brasil	28
2.2 EFLUENTES LÍQUIDOS DA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA ...	28
2.3 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL BRASILEIRA PARA EFLUENTES LÍQUIDOS	29
2.4 METAIS PESADOS.....	31
2.4.1 Chumbo.....	32
2.5 ADSORÇÃO	33
2.5.1 Adsorção de metais.....	35
2.6 ADSORVENTES	37
2.6.1 Carvão ativado.....	38
2.6.2 Modificações na superfície de carvões ativados.....	39
2.7 ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE CHUMBO COM CARVÃO ATIVADO.....	40
2.8 CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	42
2.8.1 Modelos de cinética de adsorção	43
2.9 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	44
2.9.1 Isoterma de Langmuir	46
2.9.2 Isoterma de Freundlich.....	48
2.10 RELEVÂNCIA DO TRABALHO DE PESQUISA.....	48
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	51
3.1 MATERIAIS UTILIZADOS.....	51
3.1.1 Adsorvente	51
3.1.2 Adsorbato e reagentes.....	52
3.2 PREPARAÇÃO E ANÁLISES DO ADSORVENTE	52
3.2.1 Modificação química da superfície do carvão ativado com HNO₃ 0,2 M.....	52
3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (SEM) e análise da composição química elementar	53
3.2.3 Caracterização textural do adsorvente.....	53
3.2.4 Análise do teor de cinzas.....	53

3.2.5 Determinação dos grupos funcionais superficiais	54
3.2.6 Determinação do pH de ponto de carga zero.....	55
3.3 TESTE DE PRECIPITAÇÃO DE METAL.....	55
3.4 DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE EQUILÍBRIO PARA ADSORÇÃO DE CHUMBO	56
3.5 CINÉTICAS DE ADSORÇÃO DE CHUMBO.....	56
3.6 ENSAIOS DE DESSORÇÃO DE CHUMBO POR SOLUÇÕES DESSORVENTES DIVERSAS.....	56
3.7 CINÉTICA DE DESSORÇÃO DE CHUMBO	57
3.8 ENSAIOS DE REÚSO DO ADSORVENTE	57
3.9 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	58
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	59
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE.....	59
4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e análise da composição química elementar	59
4.1.2 Caracterização textural do adsorvente	63
4.1.3 Análise do teor de cinzas	65
4.1.4 Grupos funcionais superficiais.....	66
4.1.5 Determinação do pH de ponto de carga zero (pH_{PCZ})	67
4.2 TESTE DE PRECIPITAÇÃO DE METAL.....	68
4.3 AVALIAÇÃO DO TEMPO DE CONTATO PARA OS ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE CHUMBO	69
4.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	70
4.5 ESTUDO CINÉTICO.....	71
4.5.1 Cinética de pseudo-primeira ordem	71
4.5.2 Cinética de pseudo-segunda ordem	73
4.6 ENSAIOS DE DESSORÇÃO DE CHUMBO POR SOLUÇÕES DESSORVENTES DIVERSAS.....	74
4.7 CINÉTICA DE DESSORÇÃO DE CHUMBO	75
4.8 ENSAIOS DE REÚSO DO CARVÃO ATIVADO	77
4.9 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	78
5 CONCLUSÕES.....	83
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	85
REFERÊNCIAS.....	87

1 INTRODUÇÃO

A escassez de água é uma das maiores preocupações atuais e o desafio não está no aumento da oferta deste recurso hídrico, mas sim na preservação da qualidade da água existente e no investimento em tecnologias de reaproveitamento. Seu uso sustentável já é pauta de discussões de pesquisadores, ambientalistas e representantes da sociedade, o que tem acarretado uma maior preocupação das entidades fiscalizadoras e o estabelecimento de leis ambientais mais rígidas para o descarte de efluentes. Neste contexto, o desenvolvimento de novas técnicas para o reaproveitamento da água torna-se necessário, tanto para minimizar os custos de operação das empresas, quanto para o meio ambiente.

A indústria de petróleo é classificada como uma das principais indústrias responsáveis pela poluição das águas, visto que seu funcionamento exige volumes relativamente grandes de água. Além disso, os efluentes das refinarias, por exemplo, apresentam substâncias como fenóis, hidrocarbonetos poliaromáticos e metais pesados, que são especialmente tóxicas ao homem e aos organismos marinhos, além de serem potencialmente carcinogênicas.

Dentre os diversos metais pesados liberados nos efluentes das indústrias do petróleo, o chumbo ganha significativa atenção por ser potencialmente tóxico para o homem e para o meio aquático. As principais consequências de tal fato para o meio ambiente são a intoxicação dos organismos aquáticos e modificações severas na fauna e flora aquáticas. Para o ser humano, a intoxicação provoca danos crônicos a órgãos como fígado e rins.

Parte dos milhões de litros de água contendo metais pesados e que são descartados por dia poderia ser reaproveitada no processo industrial, após tratamento adequado, de acordo com as especificações contidas na Resolução nº 357/2005 do CONAMA. Esta resolução estabelece a classificação da água segundo seus usos prioritários, no território nacional. Águas de Classe III são destinadas à pesca amadora, à recreação de contato secundário, à dessedentação de animais, à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras e ao consumo humano, após tratamento convencional ou avançado.

Muitas pesquisas na área de tecnologia de remoção de metais de efluentes são baseadas no processo de adsorção, devido à sua alta eficiência no tratamento de efluentes e remoção de contaminantes. A adsorção com carvão ativado é reconhecida como a melhor tecnologia

de controle para o tratamento da água, de modo que a purificação de águas é a principal aplicação deste adsorvente.

Os processos de adsorção são normalmente realizados em sistema de batelada com agitação ou em sistema contínuo em leito poroso, visto que esses sistemas apresentam fácil implantação, além de facilitar o controle das muitas variáveis que influenciam na adsorção como pH, concentração de metal, tamanho de partícula, tempo de processo, dentre outras.

Através da definição dos parâmetros citados é possível entender como ocorre o mecanismo de adsorção, que representa o primeiro passo para que o experimento de bancada possa ser aplicado em escala piloto e/ou em nível industrial. Este estudo é o princípio de um processo que visa à melhoria da qualidade dos efluentes gerados e, conseqüentemente, da qualidade de vida.

No presente trabalho foi avaliada a eficiência do processo de adsorção por carvão ativado na remoção de chumbo de efluentes sintéticos, sendo determinados os parâmetros cinéticos e de equilíbrio, assim como os modelos cinéticos e termodinâmicos que descrevam o comportamento do processo.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Remover o metal pesado chumbo, na sua forma iônica $Pb(II)$, de efluentes sintéticos por processo de adsorção utilizando carvão ativado de ossos bovinos como adsorvente.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Caracterização físico-química do carvão ativado de ossos bovinos, utilizado como adsorvente;
- avaliação das melhores condições de adsorção de chumbo com relação aos parâmetros pH e tempo de contato;
- realização de estudos cinéticos e de equilíbrio de adsorção;
- aplicação dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem aos resultados da curva cinética de adsorção;
- modelagem dos resultados de equilíbrio obtidos pelas isotermas de adsorção;

- realização de ensaios de ciclos de adsorção e dessorção do carvão ativado visando o reuso do adsorvente no processo de adsorção de chumbo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PETRÓLEO

A palavra petróleo tem sua origem do latim Petra (pedra) e Oleum (óleo). Em seu estado líquido é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e cor variando entre o negro e o castanho-claro (THOMAS *et al.* 2001).

Corrêa (2003) define petróleo como “um produto da decomposição de matéria orgânica armazenada em sedimentos, que migra através de aquíferos e fica aprisionado em reservatórios”. A decomposição desta matéria orgânica, sob condições adequadas de temperatura e pressão, dá origem a uma mistura de compostos químicos orgânicos, em sua maioria hidrocarbonetos. Thomas *et al.* (2001) citam, que caso a mistura contenha um maior percentual de moléculas pequenas, seu estado físico é gasoso; se a mistura contém moléculas maiores seu estado físico é líquido, nas condições normais de temperatura e pressão.

Os óleos extraídos de diferentes reservatórios petrolíferos geralmente possuem características distintas dos demais, tanto nas propriedades físicas como massa específica e viscosidade, como na composição gás-líquido. Entretanto, todos possuem análises elementares semelhantes, conforme disposto na Tabela 1.

Tabela 1 – Análise elementar do óleo cru típico (% em massa).

Elemento	Composição
Hidrogênio	11-14%
Carbono	83-87%
Enxofre	0,06-8%
Nitrogênio	0,11-1,7%
Oxigênio	0,1-2%

Fonte: THOMAS *et al.* (2001).

A alta concentração de carbono e hidrogênio deve-se a grande quantidade de hidrocarbonetos encontrados na constituição do petróleo. Enxofre, nitrogênio e oxigênio aparecem normalmente sob a forma de outros compostos orgânicos. Os metais que podem ser encontrados no petróleo são ferro, zinco, cobre, chumbo, molibdênio, cádmio, cobalto, arsênico, manganês, cromo, sódio, níquel e vanádio, em teores que variam entre 1 e 1.200 ppm. Encontram-se na forma de sais orgânicos, dissolvidos na água emulsionada ao petróleo e na forma de compostos

organometálicos complexos, que tendem a se concentrar nas frações mais pesadas.

2.1.1 O Petróleo no Brasil

Segundo Thomaset *al.* (2001), a indústria nacional de petróleo teve seu início com a perfuração do poço DNPM-163, em Lobato – Bahia, em 21 de janeiro de 1939. Mesmo sendo considerados antieconômicos, os resultados encontrados com a perfuração do poço foram fundamentais para o desenvolvimento das atividades petrolíferas no Brasil.

Em 1953, o governo Vargas instituiu o monopólio estatal do petróleo com a criação da Petrobras e, desde sua criação, já descobriu petróleo nos estados do Amazonas, Pará, Maranhão, Ceará, Rio Grande do Norte, Alagoas, Sergipe, Bahia, Espírito Santo, Rio de Janeiro, Paraná, São Paulo e Santa Catarina.

Conforme dados fornecidos pela ANP (2011), as reservas provadas brasileiras chegaram a 14,2 bilhões de barris de petróleo, em parte devido às descobertas na área do pré-sal, e situam o país na 15ª posição do ranking mundial de reservas.

Em 2010, a produção nacional diária de petróleo – incluindo óleo cru e condensado, mas excluindo líquido de gás natural (LGN) e óleo de xisto – aumentou 5,6% e chegou a 750 milhões de barris, o que elevou o Brasil à 12ª colocação no ranking mundial de produtores de petróleo.

A meta do Brasil para os próximos 10 anos é triplicar a produção anual de petróleo e gás, fazendo com que o setor seja responsável por 67% do investimento previsto de R\$ 1 trilhão para todo setor energético do país. A produção brasileira de petróleo deve passar dos atuais 2,1 milhões de barris diários para 6,1 milhões em 2020, como consequência da exploração do pré-sal (PORTAL BRASIL, 2012).

2.2 EFLUENTES LÍQUIDOS DA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA

As operações das indústrias petrolíferas produzem despejos industriais de várias composições, caracterizadas pelo conteúdo do óleo (BRAILE e CAVALCANTI, 1979). Os efluentes líquidos mais comumente encontrados na indústria de petróleo são constituídos de água de refrigeração, água de processo, efluentes sanitários, água de chuva, dentre outras, e variam, tanto em composição e quantidade, em função do tipo de petróleo processado, das unidades de processamento e da forma de operação das unidades.

Um dos processos onde há grande geração de efluente é o processo de refino do óleo. Segundo Mariano (2001), as refinarias de petróleo utilizam enormes quantidades de água para as suas atividades. Praticamente todas as operações de refino, desde a destilação primária até os tratamentos finais, requerem grandes volumes de água de processo e de resfriamento.

Muitos compostos tóxicos dos despejos das refinarias de petróleo, mesmo presentes em concentrações inferiores às letais, podem causar danos à flora e à fauna. A Tabela 2 apresenta um comparativo de valores médios encontrados para a concentração de alguns metais pesados em efluentes derivados da indústria do petróleo.

Tabela 2 – Concentração de metais pesados encontrados em efluentes derivados da indústria do petróleo.

Concentração (mg L⁻¹)	Cd	Pb	Ni	Cu	Zn
BRAILE e CAVALCANTI(1979)	0,04	0,023	0,11	0,07	0,17
OSSAI <i>et al.</i> (2009)	<i>Nd</i>	0,02	0,011	0,01	0,05
PEETERS eTHEODOULOU (2005)	0,0104	0,0043	0,05	0,0356	0,504
RAMALHO (2008)	0,6	0,4	1,4	2,0	5,8
RODRIGUES (2008)	0,005	0,263	0,221	0,356	0,644
SANTANA(2008)	0,019	0,046	0,020	0,025	<i>Nd</i>

Nota: *nd* – concentração não declarada.

Os efluentes gerados pelos processos da indústria do petróleo necessitam de tratamento para que possam ser despejados nos corpos receptores, respeitando os limites de tolerância especificados pela legislação ambiental.

2.3 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL BRASILEIRA PARA AFLUENTES LÍQUIDOS

Sabendo-se da importância de manter as reservas de água existentes em boas condições e da necessidade de reutilização das águas contaminadas, a legislação brasileira adota medidas para a preservação dos recursos hídricos e para o controle dos efluentes líquidos gerados em processos industriais.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA – através da Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011, dispõe sobre as condições

e padrões de lançamento de efluentes, resolução esta que complementa e altera a Resolução nº 357/2005. Esta resolução especifica que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor desde que obedeçam as condições de padrões previstos por ela. Os valores máximos permitidos para alguns metais pesados de acordo com a Resolução nº 430/2011 são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Valores máximos admissíveis de alguns metais pesados para descarte em efluentes.

Metal pesado	Valor Máximo Permitido (mg.L⁻¹)
Cádmio total	0,2
Chumbo total	0,5
Cobre dissolvido	1,0
Cromo hexavalente	0,1
Cromo trivalente	1,0
Cádmio total	0,2
Ferro dissolvido	15,0
Manganês dissolvido	1,0
Mercurio total	0,01
Níquel total	2,0
Zinco total	5,0

Fonte: CONAMA (2011).

Efluentes gerados pela indústria petroquímica podem ser reutilizados no processo industrial após tratamento adequado, o que diminui a quantidade de água fornecida pelo setor de distribuição, podendo trazer economia para empresa. A Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do CONAMA, classifica os corpos de água segundo a qualidade requerida para os seus usos preponderantes. As águas doces de Classe III são aquelas em que não há verificação de efeito tóxico agudo ao organismo, comprovado pela realização de ensaio ecotoxicológico padronizado ou outro método cientificamente reconhecido. São destinadas ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado; à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras; à pesca amadora; à recreação de contato secundário e à dessedentação de animais. Os valores máximos permitidos para alguns metais pesados para águas de Classe III, de acordo com a Resolução nº 357/2005, são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Valores máximos admissíveis de alguns metais pesados para águas doces de Classe III.

Metal pesado	Valor Máximo Permitido (mg.L⁻¹)
Cádmio total	0,01
Chumbo total	0,033
Cobre dissolvido	0,013
Cromo total	0,05
Ferro dissolvido	5,0
Manganês total	0,5
Mercúrio total	0,002
Níquel total	0,025
Zinco total	5,0

Fonte: CONAMA (2005).

2.4 METAIS PESADOS

A presença de metais pesados no ambiente aquático tem sido de grande preocupação para cientistas e engenheiros por causa do aumento da sua descarga, da sua natureza tóxica e outros efeitos adversos nos corpos receptores. Ao contrário da maioria dos poluentes orgânicos, os metais pesados são geralmente refratários e não são facilmente degradáveis (SEKAR, SAKTHI e RENGARAJ,2004).

Os metais pesados são elementos que ocupam as colunas centrais da classificação periódica e têm massa específica maior que 5 g.cm⁻³ (JORDÃO *et al.*2000). A ocorrência natural de sais de metais pesados é muito rara, sendo a indústria a principal responsável por sua emissão nas águas. Tanto no seu estado elementar como combinado, os metais pesados possuem propriedades tóxicas, podendo causar intoxicações a animais e vegetais caso o meio onde estejam possua quantidades excessivas de metais.

Segundo Mariano (2001), diversos metais pesados, tais como chumbo, ferro, cádmio e cobre, são liberados juntamente com os efluentes das refinarias de petróleo. As principais consequências de tal fato para o meio ambiente são a intoxicação dos organismos aquáticos, as modificações severas na fauna e flora aquáticas e a redução das populações das espécies sobreviventes.

Outro aspecto importante a respeito da presença de metais em ambientes aquáticos é a forma com que a espécie metálica se encontra solubilizada. Os elementos metálicos diferenciam-se tanto pela quantidade na qual estão presentes, como em função das interações que

promovem com outras espécies dissolvidas. Por este motivo, o metal se apresenta no meio aquoso de diversas formas físico-químicas, denominadas especiações químicas. É importante compreender que as especiações químicas de um elemento metálico influenciam nas propriedades, disponibilidade biológica e toxicidade do metal (BUENO e CARVALHO, 2007).

Dentre os metais existentes com concentrações significativas nas águas residuais de petróleo e apresentando níveis acima dos permitidos pelos órgãos fiscalizadores regionais, nacionais e internacionais, o chumbo se destaca pelos efeitos causados por intoxicação em seres humanos e animais. De acordo com Golin (2007), nos últimos 40 anos muitas pesquisas foram realizadas com o objetivo de avaliar as concentrações de chumbo no sangue e seus efeitos, sendo os distúrbios comprovados com concentrações cada vez menores. Algumas características e efeitos tóxicos desse metal pesado podem ser vistos a seguir.

2.4.1 Chumbo

O chumbo é um metal pesado, macio, maleável, de coloração cinza-azulada, inodoro, insolúvel em solventes orgânicos e água (ACHARYA *et al.*, 2009). É um fraco condutor elétrico, porém muito resistente à corrosão.

Ocorre na natureza na forma de quatro isótopos, com os seguintes teores: Pb_2O_4 (1,4%), Pb_2O_6 (24,1%), Pb_2O_7 (22,1%) e Pb_2O_8 (52,4%). Encontra-se na natureza sob a forma de minerais como a galena (PbS), a anglesita ($PbSO_4$) e a cerusita ($PbCO_3$) (FORMIGARI, 2003). As maiores fontes naturais de chumbo são emissões vulcânicas, intemperismo geoquímico e névoas aquáticas. A Tabela 5 apresenta, de forma sucinta, algumas propriedades químicas do chumbo.

Tabela 5 – Algumas propriedades químicas do chumbo.

Propriedade	Chumbo
Número atômico	82
Massa atômica (u)	207,20
Raio atômico (Å)	1,54
Raio iônico (Å)	1,33
Raio iônico hidratado (Å)	4,01
Eletronegatividade	1,87

Fonte: Adaptado de LAUS (2011).

De acordo com Laus (2011), o chumbo é um dos contaminantes mais comuns do ambiente e, além de possuir efeitos tóxicos sobre os animais e no homem, não possui nenhuma função fisiológica ao organismo. As intoxicações por chumbo podem causar, inicialmente, falta de apetite, gosto metálico na boca, desconforto muscular, mal-estar, dor de cabeça e cólicas abdominais fortes (GOLIN, 2007). Afeta praticamente todos os órgãos e sistemas do corpo humano, podendo ser acumulado primeiramente em tecidos moles e, posteriormente, nos ossos. Os danos crônicos provocados pela intoxicação por chumbo são disfunção nos rins, fígado, sistema reprodutivo, sistema nervoso central e periférico e inibição da síntese da hemoglobina. A contaminação ocorre por vias respiratórias, por inalação de partículas e absorção cutânea, mas principalmente por ingestão de alimentos e bebidas contaminadas (KLEINÜBING e SILVA, 2005).

O chumbo é usado em muitas indústrias, como na produção de baterias, revestimentos e acabamentos metálicos, fabricação de explosivos, na indústria de cerâmica e vidro, dentre outras (GERÇEL e GERÇEL, 2007). As principais fontes que contêm chumbo são as águas residuais das indústrias de baterias, tintas, óleos, fertilizantes, eletrônicos, produção de madeira, combustíveis fósseis e mineração (ACHARYA *et al.*, 2009). Na indústria do petróleo, o chumbo pode ser identificado em processos de refino, nos resíduos descritos na Tabela 6, conforme classificação proposta pela NBR 10004 (ABNT, 2004).

2.5 ADSORÇÃO

A adsorção é uma técnica bastante efetiva no tratamento de águas residuais, sendo os processos de adsorção largamente usados para remoção de cor, odor e sabor no tratamento e purificação de águas, óleos, efluentes de processos, dentre outros. Ruthven (1984) diz que os processos de separação por adsorção possuem um generalizado uso industrial, particularmente nas refinarias de petróleo e na indústria petroquímica, sendo os princípios físicos e químicos em que se baseiam tais processos razoavelmente bem compreendidos.

Segundo Geankoplis (1998), a adsorção é um processo de separação, onde uma fase fluida livre (líquida ou gasosa) é retida por uma fase rígida permanente, geralmente formada de partículas pequenas. A fase da solução que adsorve é denominada adsorvente e o material concentrado ou adsorvido na superfície daquela fase é denominado adsorbato. A região onde ocorre o processo de adsorção é denominada sítio ativo, e é recoberta pelo adsorbato durante o processo. Quanto

maior for a afinidade dos sítios ativos pelo adsorbato, maior será a eficiência de adsorção.

Tabela 6 – Resíduos da indústria do petróleo potencialmente contaminados por chumbo.

Resíduo perigoso	Constituinte
Lodo resultante da separação primária de água/óleo de refinaria de petróleo. Qualquer lodo gerado na separação gravitacional de água/óleo/sólido originado na estocagem ou tratamento de efluentes líquidos provenientes do resfriamento de óleos ou outros processos em refinarias de petróleo.	Benzeno, benzo(a)pireno, criseno, chumbo, cromo
Lodo resultante da separação secundária de água/óleo emulsificado de refinaria de petróleo. Qualquer lodo e/ou material flotante gerado da separação física e/ou química de água/óleo no processo de efluentes líquidos oleosos de refinarias de petróleo (...)	Benzeno, benzo(a)pireno, criseno, chumbo, cromo
Sobrenadante proveniente de separadores tipo DAF (<i>Dissolved Air Flotation</i>) empregados nas indústrias de refino de petróleo	Cromo hexavalente, chumbo
Sólidos provenientes da emulsão residual oleosa gerada na indústria de refino de petróleo	Cromo hexavalente, chumbo
Lodos provenientes dos separadores empregados na indústria de refino de petróleo	Cromo hexavalente, chumbo
Resíduos contendo chumbo, provenientes de fundos de tanques empregados na indústria de refino de petróleo	Chumbo

Fonte: Adaptado de ABNT (2004).

O processo de adsorção é diferente do processo de absorção, já que neste caso o material é transferido de uma fase para a outra, interpenetrando nesta segunda fase para formar uma solução. O termo sorção é a expressão geral para ambos os processos (SLEJKO, 1985 *apud* GOLIN, 2007).

O fenômeno da adsorção pode ser classificado de acordo com as forças de interação, podendo ser denominado como adsorção física, ou fisissorção, e adsorção química, ou quimissorção. Segundo Ruthven (1984), a adsorção física envolve apenas forças intermoleculares

relativamente fracas, do tipo Van der Waals, e a quimissorção envolve, essencialmente, a formação de uma ligação química entre a molécula de sorbato e a superfície do adsorvente. A adsorção física é o fenômeno mais presente em processos de separação, visto que há uma maior facilidade de desorção do material aderido devido à natureza fraca das interações entre sólido e fluido.

Os compostos inorgânicos apresentam uma ampla faixa de adsorção, indo dos sais solúveis, como cloreto de potássio e sulfato de sódio, que são vistos como não adsorvíveis por carvão ativado, até o iodo, um dos compostos adsorvíveis mais conhecidos. Entre esses dois extremos, existem diversos graus de adsorvidade variando para cada substância.

2.5.1 Adsorção de metais

A separação de metais de águas contaminadas por adsorção vem apresentando crescimento significativo nos últimos anos, influenciando a pesquisa para o desenvolvimento e otimização de adsorventes cada vez mais seletivos. O desempenho da adsorção de um metal por um determinado adsorvente é função de alguns fatores, tais como o pH, a temperatura, a concentração da solução metálica, a presença de outros íons, a área superficial, a seletividade e a massa de adsorvente.

Com relação à concentração de metal pesado presente na solução, Lavarda (2010) diz que a eficiência da remoção do íon pelo adsorvente se reduz com o aumento da presença de íons metálicos, uma vez que, utilizando a mesma quantidade de massa de adsorvente, os sítios ativos ficam saturados mais rapidamente do que em concentrações menores. Para baixas concentrações de metal, como ocorrido em efluentes da indústria de petróleo, são necessárias pequenas quantidades de adsorvente para atingir a capacidade máxima de remoção metálica.

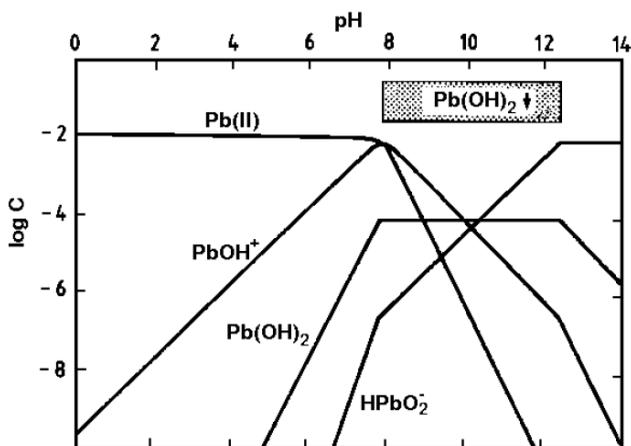
Quanto à temperatura, as reações de adsorção são geralmente exotérmicas e, desta forma, o aumento da temperatura do meio pode provocar a diminuição do grau de adsorção de metais. Em geral, a adsorção é realizada em temperatura ambiente (aproximadamente 25°C para a água), reduzindo-se, assim, os custos de energia durante o processo (BARROS JÚNIOR, 2001).

Com relação ao pH do meio, Sekar, Sakthi e Rengaraj(2004) dizem que este é um dos mais importantes fatores que influenciam não só a dissociação dos sítios, mas também a química da solução dos metais pesados. A hidrólise, a complexação por ligantes orgânicos e

inorgânicos, reações redox e a precipitação são comportamentos fortemente influenciados pelo pH.

A adsorção de metais é inversamente proporcional à solubilidade do metal na solução aquosa, ou seja, a melhor condição de adsorção será aquela em que as condições do meio fazem o metal estar menos solúvel. Muitos metais se tornam menos solúveis e formam hidróxidos e óxidos à medida que o pH aumenta. Golin(2007) cita que, em solução aquosa, o Pb^{+2} forma complexos hidratados polinucleares, tais como $Pb_4(OH)_4^{+4}$, $Pb_6(OH)_8^{+4}$ e $Pb_3(OH)_4^{+2}$. Este tipo de formação predomina quando o meio apresenta concentração de metal entre média e alta e pH elevado. Já em pH abaixo de 6, a espécie predominante contida na solução é o Pb^{+2} . A Figura 1 ilustra o diagrama das espécies de Pb(II) em função do pH.

Figura 1 – Diagrama das espécies de Pb(II) em função do pH.



Fonte: MARTÍet al. (1998) apud LAUS (2011).

Outro importante fator com relação ao pH é o conhecimento das propriedades eletroquímicas do adsorvente, como o ponto de carga zero e o ponto isoelétrico. Os métodos se diferenciam, principalmente, pela capacidade de determinação das cargas superficiais: enquanto o ponto isoelétrico determina a carga da superfície externa da partícula de adsorvente, o pH do ponto de carga zero (pHpcz) dá o valor total, ou seja, a carga tanto da superfície interna quanto da externa. O pHpcz é definido como o pH do adsorvente no qual o balanço entre as cargas negativas e positivas é nulo (SCHIMMEL, 2008).

O tempo de contato do adsorvente com a solução também é um fator importante no processo de adsorção, já que este deve ser suficiente para garantir a remoção do contaminante a valores estáveis e significativos.

2.5.2 Dessorção de metais

Os processos de dessorção são importantes para a recuperação de espécies químicas e reciclagem e regeneração do adsorvente para sua reutilização. Segundo Li (2009), esses processos produzem metais numa forma concentrada, o que facilita a eliminação do contaminante e a restauração do adsorvente para reutilização eficaz. Além disso, recuperar o adsorvente implica em economia e redução de emissões de resíduos.

Existem diversas metodologias de regeneração aplicadas ao carvão ativado como, por exemplo, o tratamento térmico, a extração química, a irradiação por microondas, a regeneração supercrítica, etc. A mais frequentemente usada, e aplicada neste trabalho, é a extração química usando NaOH, HCl, HNO₃, entre outros.

2.6 ADSORVENTES

Existem características que devem ser levadas em consideração para a escolha de um adsorvente, tais como área específica, massa específica, tamanho de partículas, resistência mecânica, disponibilidade, custo, capacidade de adsorção, dentre outras. O interessante é que várias destas características estejam presentes em um único adsorvente para que este apresente elevado desempenho na capacidade de adsorção.

Outra importante propriedade característica da capacidade de adsorção do material é a distribuição de tamanho dos poros, que determina a acessibilidade das moléculas de adsorbato ao interior do adsorvente. Conforme definido pela IUPAC (1971), é conveniente classificar os poros dos adsorventes de acordo com seu tamanho:

- microporosos: menor que 20 Å;
- mesoporosos: entre 20 e 500 Å;
- macroporos: maior que 500 Å.

Nos microporos, por apresentar pequenos volumes internos, todo o seu volume pode ser considerado como espaço de adsorção, favorecendo o fenômeno. Desta forma, as moléculas que se encontram adsorvidas no centro do poro também sofrerão influência da superfície do mesmo, aumentando o campo de força intermolecular. Já para

mesoporos e macroporos, a molécula adsorvida no centro do poro não sofre a ação desse campo de força, havendo duas fases no adsorvente, uma adsorvida na sua superfície e outra fase fluida no interior do poro.

Existem inúmeros adsorventes comercializados para a remoção de contaminantes em água, tais como argila, sílica gel e alumina. Entretanto, o carvão ativado é o adsorvente que possui maior utilização e é recomendado para uma melhor remoção de contaminantes em soluções aquosas. A seguir serão apresentadas outras características do carvão ativado.

2.6.1 Carvão ativado

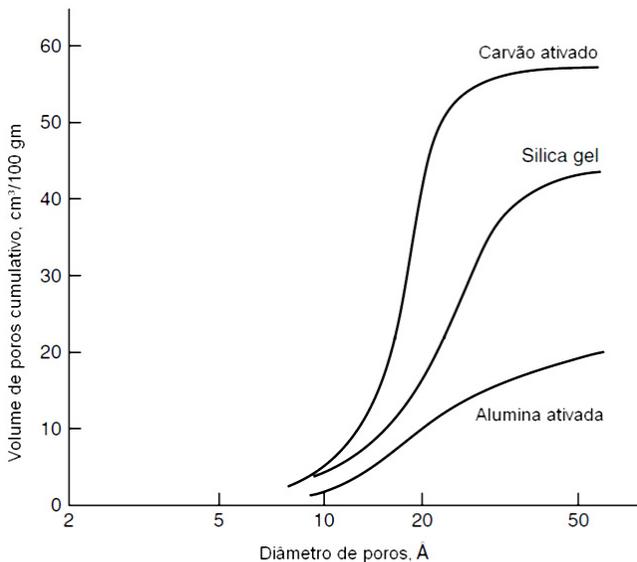
O carvão ativado é um material poroso, de grande área superficial interna (entre 500 e 1500 m².g⁻¹). É utilizado como adsorvente para diversos fins e seu grande uso deriva-se, principalmente, do grande volume de poro em sua superfície. A distribuição de tamanho de poro de um carvão ativado típico é dada na Figura 2, em comparação com outros adsorventes.

O histórico de uso do carvão ativado inicia com o seu precedente, o carvão vegetal, utilizado pela primeira vez na indústria do açúcar na Inglaterra para descolorir o xarope de açúcar. Mas foi na I Guerra Mundial que o carvão ativado teve seu grande desenvolvimento, sendo utilizado em filtros na reação de agentes químicos do ar.

O carvão ativado é normalmente produzido por decomposição térmica de material carbonáceo, seguido de ativação com vapor ou dióxido de carbono em altas temperaturas (700-1100°C). O processo de ativação envolve essencialmente a remoção dos produtos carbonizados formados durante a pirólise (RUTHVEN, 1984).

Qualquer material que possua alta concentração de carbono fixo pode ser ativado. Os materiais mais utilizados na produção de carvão ativado são madeiras, nó de pinho, eucalipto, casca de coco, casca de dendê, caroços de frutas, resíduos de petróleo, ossos de animais, dentre outros. O carvão ativado não é um material amorfo, mas apresenta estruturas microcristalinas na sua composição estrutural. A composição típica elementar encontrada para carvões ativados é de aproximadamente 88% de carbono, 0,5% hidrogênio, 0,5% nitrogênio, 1% enxofre e entre 6 e 7% de oxigênio. Este conteúdo varia conforme a matéria-prima e processo de obtenção (BANSAL e GOYAL, 2005 *apud* GOLIN, 2007).

Figura 2 – Distribuição de tamanho de poro de carvão ativado, sílica gel e alumina ativada.



Fonte: Adaptado de YANG(2003).

De acordo com Ruthven (1984), a superfície do carvão ativado é essencialmente não polar. Entretanto, uma leve polaridade pode surgir por oxidação da superfície. Como resultado, o carvão tende a ser hidrofóbico e organofílico. Por isso, são usados para a adsorção de orgânicos, purificação de água e recuperação de solventes, bem como para a adsorção de vapores em automóveis e em sistemas de purificação de ar.

Geralmente, o carvão ativado é comercializado nas formas granulada ou em pó, com tamanho de partícula de, no máximo, 0,18mm para o carvão ativado em pó e entre 0,25mm e 5 mm para o carvão granulado.

2.6.2 Modificações na superfície de carvões ativados

A estrutura físico-química do carvão ativado pode ser modificada por processos químicos ou físicos e tem como objetivo potencializar a sua afinidade para determinados contaminantes. Carvões ativados modificados quimicamente possuem propriedades únicas, o que lhes confere maior capacidade de trocador iônico e seletividade na adsorção

do que o carvão ativado sem tratamento (GUIMARÃES, 2006). A Tabela 7 lista as vantagens e desvantagens das técnicas de modificação existentes.

Tabela 7 – Técnicas de modificações da estrutura do carvão ativado: vantagens e desvantagens.

Tratamento	Vantagem	Desvantagem
Ácido	Aumento do grupo superficial ácido na superfície do carvão ativado e aumento da habilidade de ligação com espécies metálicas.	Pode diminuir a área de superfície BET e o volume do poro. Pode apresentar efeito adverso na captura de orgânicos.
Básico	Aumenta a captura de orgânicos.	Pode diminuir a captura de íons metálicos.
Impregnação de material extra	Aumento da capacidade de oxidação catalítica.	Pode diminuir a área de superfície BET e volume do poro.
Calor	Aumento da área superficial BET e volume do poro.	Diminui o oxigênio dos grupos funcionais superficiais.

Fonte: Adaptado de YINet *al.* (2007).

A modificação química por tratamento ácido potencializa a especificidade do carvão para íons metálicos, visto que o tratamento ácido aumenta o número de grupos funcionais ácidos na superfície do carvão ativado, como grupos carboxil, quinona, lactona, hidroxil, entre outros, essenciais na adsorção de metais pesados.

2.7 ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE CHUMBO COM CARVÃO ATIVADO

Estudos de adsorção com carvão ativado tem sido uma alternativa de tratamento de águas residuais industriais contendo metais pesados e foco de estudos de diversas pesquisas.

Araújo *et al.* (2004) realizaram estudos cinéticos de adsorção em faixa de pH entre 3,0 e 5,5. O equilíbrio da reação foi atingido em

aproximadamente 4 horas e os resultados mostraram que 70% do chumbo foram removidos nos primeiros 5 minutos de contato com o carvão ativado.

Golin (2007) avaliou a remoção de chumbo de meios líquidos com carvão ativado granulado de babaçu. O estudo mostrou que o pH afeta de modo importante a remoção do chumbo, apresentando bom resultado para valores acima de pH 5 e precipitação hidróxida em pH próximo de 6. A capacidade de adsorção obtida foi de $22,97 \text{ mgPb.g}^{-1}$ de carvão ativado.

Tangjuank *et al.* (2009) utilizaram carvão ativado de casca de castanha de caju na adsorção de chumbo em meios líquidos. Em pH 6,5 os resultados apresentaram uma remoção de 99,61% e capacidade de adsorção de $28,90 \text{ mgPb.g}^{-1}$ de carvão ativado.

Kadirvelu(2000) realizou ensaios de adsorção de chumbo com carvão ativado granular em pH 5. Os resultados apresentam capacidade de adsorção de aproximadamente 60 mgPb.g^{-1} de carvão ativado para a condição ótima.

Koby e demais colaboradores (2005) avaliaram a adsorção de chumbo com carvão ativado preparado com sementes de damasco variando o pH entre 1 e 6. Para pH 4, a capacidade de adsorção foi igual a $23,91 \text{ mgPb.g}^{-1}$ de carvão ativado, com remoção de 96,24% do metal. Com pH 5 a capacidade de adsorção foi igual a $24,08 \text{ mgPb.g}^{-1}$, com remoção de 96,96% do metal. Em pH 6, a capacidade de adsorção foi igual a $24,21 \text{ mgPb.g}^{-1}$ com remoção de 97,48% do metal.

Bueno e Carvalho (2007) realizaram estudos de adsorção de chumbo com dois diferentes tipos de carvão ativado de indústria brasileira, ativados com ácido fosfórico e vapor d'água, respectivamente. Os valores encontrados para a capacidade de adsorção dos carvões foi de 15,46 e $71,37 \text{ mgPb.g}^{-1}$ de carvão ativado.

Costa e colaboradores (2006) realizaram ensaios de adsorção de chumbo por carvão ativado em diferentes condições. O nível máximo de adsorção de chumbo apresentado pelo artigo foi de 86% de remoção do metal, em pH 6 e 8h de contato.

Giraldo e Moreno-Piraján (2006) estudaram a adsorção de chumbo em carvão ativado obtido por ativação química com ácido fosfórico. O valor mais elevado encontrado para a capacidade de adsorção de chumbo foi igual a $15,7 \text{ mgPb.g}^{-1}$ de carvão ativado, em pH 4,0.

Sekar, Sakthi e Rengaraj (2004) investigaram a adsorção de chumbo em carvão ativado produzido da casca de coco. Os experimentos em batelada foram feitos avaliando o efeito de diferentes

concentrações de metal e do pH na adsorção. O carvão apresentou maior capacidade de adsorção em pH 4,5 com valor igual a $26,50 \text{ mgPb.g}^{-1}$.

Imamoglu e Tekir (2008) realizaram ensaios de adsorção de chumbo com carvão ativado preparado com casca de avelã e ativado com cloreto de zinco. Os ensaios foram realizados em batelada e os efeitos do pH inicial, tempo de contato, dosagem de carvão e de concentração inicial de metal foram investigadas. Em pH 5,7 obteve capacidade de adsorção de $13,05 \text{ mgPb.g}^{-1}$ de carvão ativado.

Acharya *et al* (2009) realizaram estudos de adsorção de chumbo com carvão ativado de semente de tamarindo, com ativação por cloreto de zinco. Os estudos de adsorção foram conduzidos em pH 6,5, com variação da concentração inicial de chumbo entre 10 e 50 mg.L^{-1} e temperatura entre 10 e 50°C . A capacidade máxima de adsorção do carvão ativado obtida neste estudo foi de $43,85 \text{ mgPb.g}^{-1}$ de carvão ativado.

Gerçele Gerçel (2007) realizaram estudos de adsorção de chumbo II em carvão ativado preparado a partir de material vegetal (*Euphorbia rigida*), investigando a influência dos parâmetros pH, tempo de contato, a quantidade de adsorvente, concentração de íons de chumbo (II) e da temperatura. Os dados de adsorção obedeceram ao modelo de Langmuir, com a capacidade de adsorção máxima de chumbo (II) de $279,72 \text{ mgPb.g}^{-1}$ a 40°C . Seu estudo sobre a influência do pH mostrou que a um pH inferior a 4,0 a remoção de metais pesados é inibida, possivelmente como resultado de uma densidade de carga positiva em sítios de ligação de metais, devido a uma elevada concentração de prótons na solução.

Li Wang (2010) preparou o carvão ativado a partir de *Polygonum orientale* e realizou ensaios de adsorção de chumbo (II) em pH 5,0 e temperatura igual a 25°C . A capacidade de adsorção máxima de chumbo (II) para o material foi de $98,39 \text{ mgPb.g}^{-1}$. Seus estudos indicaram que para valores de pH abaixo de 5,0 não ocorria precipitação de hidróxido durante o processo.

2.8 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção para sistemas sólido-líquidos deve ser considerada nos estudos do processo de adsorção, pois determina a viabilidade da utilização do material como adsorvente. Segundo Zawani, Luqman e Thomas (2009), o processo de adsorção é dependente do tempo eo conhecimento da taxa de adsorção, ou velocidade de reação, é importante para a concepção e avaliação do adsorvente na remoção do contaminante.

De acordo com Seader, Henley e Roper(2011), o processo de adsorção de metais sobre adsorventes porosos pode ocorrer seguindo as etapas descritas a seguir:

1. transporte de solutos pelo fluxo (convecção) e de dispersão através de interstícios do leito de adsorção;
2. transporte externo de solutos (interfase) a partir do fluxo de massa para o perímetro exterior da partícula do adsorvente por meio de uma fina película ou camada limite;
3. transporte interno de soluto(interfase) por difusão em inativos poros completos de fluido das partículas do adsorvente;
4. difusão superficial ao longo da superfície interna da partícula porosa adsorvente.

A velocidade de adsorção pode ser controlada por uma ou mais das etapas descritas. Geralmente, o comportamento difusivo do adsorbato é dividido em duas etapas: a primeira seria a difusão rápida que ocorre na camada limite; a segunda seria a difusão dos solutos dentro dos poros da estrutura do adsorvente, que ocorre em menor velocidade que a primeira etapa devido à resistência interna difusiva. Em soluções aquosas, esta última etapa é a predominante no processo de transferência de massa e, conseqüentemente, adsorventes com baixa área superficial terão cinéticas de adsorção mais rápidas que adsorventes com grandes áreas superficiais.

2.8.1 Modelos de cinética de adsorção

A cinética, ou velocidade de uma reação química, é uma função da concentração inicial do íon na solução. Porém, não existe uma proporcionalidade direta. Em reações heterogêneas, por exemplo, o mecanismo deve considerar a fase sólida e o movimento da fase fluida (gasosa ou líquida) para a fase sólida na equação da taxa. Isto faz com que as leis de velocidade de reação de primeira e segunda ordem não se adequem aos dados experimentais.

Adaptações nos modelos existentes permitiram o estudo de processos de adsorção de sólidos. Em muitos casos, a cinética de adsorção pode ser descrita pelo modelo de pseudo-primeira ordem de Lagergren ou de pseudo-segunda ordem.

A equação de velocidade de pseudo-primeira ordem de Lagergren é dada pela Equação (1) (Lagergren, 1898 *apud* Zawani, Luqmane Thomas, 2009):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t), \quad (1)$$

onde q_t = quantidade de íons metálicos adsorvidos (mg.g^{-1}) em tempos diferentes; q_e = quantidade de íons metálicos adsorvidos em equilíbrio (mg.g^{-1}) e k_1 = constante do modelo de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

Para obter a equação na forma linearizada, integra-se a Equação (1) de $t = 0$ até $t = t$ e de $q_t = 0$ a $q_t = q_t$. Reorganizando a equação obtida, tem-se a Equação (2):

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_1) - \frac{k_1 \cdot t}{2,303}, \quad (2)$$

onde q_1 = quantidade de íons metálicos adsorvidos (mg.g^{-1}) no equilíbrio cinético de pseudo-primeira ordem e t = tempo (min). Os valores de k_1 e q_1 podem ser determinados por meio de uma curva $\log(q_e - q_t)$ em função do tempo.

Um dos problemas encontrados na equação de pseudo-primeira ordem de Lagergren é que o modelo não se ajusta a toda a faixa de tempo do processo de adsorção, sendo aplicado, geralmente, apenas para os primeiros 30 minutos. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem, ao contrário, é ajustável para toda a faixa de tempo e pode ser expresso pela Equação(3):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2, \quad (3)$$

onde k_2 = constante do modelo cinético de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$). Integrando a Equação (3) de $t = t$ e de $q_t = 0$ a $q_t = q_t$, é possível obter a forma linearizada da equação, dada pela Equação (4):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot (q_2)^2} + \frac{t}{q_2}, \quad (4)$$

onde q_2 = quantidade de íons metálicos adsorvidos (mg.g^{-1}) no equilíbrio cinético de pseudo-segunda ordem. O gráfico de t/q_t em função do tempo t possibilita determinar o valor de q_e e k_2 pelo coeficiente angular e linear da curva, respectivamente.

2.9 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

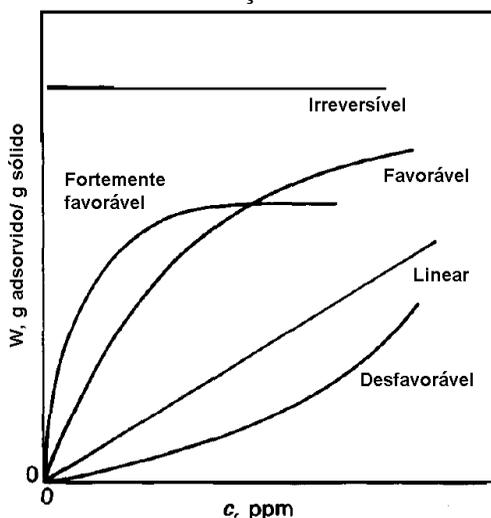
No decorrer do processo de adsorção, a concentração do adsorbato diminui até chegar a um valor constante. A partir desse ponto não se observa variação da concentração com o tempo, ou seja, a quantidade adsorvida está em equilíbrio com a quantidade desorvida. Esse estado é denominado equilíbrio de adsorção e, de acordo com Seader, Henley e Roper (2011), é estabelecido por causa da distribuição do soluto entre o líquido e a superfície do sólido, sendo expressa em termos de concentração, para líquidos.

Quando os dados de adsorção são tomados ao longo de um intervalo de concentrações, a uma temperatura constante, um gráfico de capacidade de adsorção em função da concentração de soluto no fluido pode ser feito. Este gráfico é conhecido como isoterma de adsorção (SEADER, HENLEY E ROPER 2011).

As isotermas de adsorção são curvas de equilíbrio de fase onde é possível identificar a quantidade de soluto adsorvido ou desorvido por um sólido no equilíbrio a uma temperatura constante. Além disso, fornece informações para determinar a viabilidade econômica da aplicação do adsorvente para aquele processo de adsorção específico.

As isotermas podem ser apresentadas de diversos formatos e os mais comuns são apresentados na Figura 3.

Figura 3 – Isotermas de adsorção.



Fonte: MCCABE, SMITH e HARRIOTT (1998).

Na Tabela 8 é possível observar algumas das principais características dos tipos de isoterma.

Tabela 8 – Características dos tipos de isotermas de adsorção.

Tipo de Isotherma	Característica
Irreversível	Elevadíssima afinidade do adsorbato pelo adsorvente. A quantidade adsorvida independe da concentração.
Linear	Adsorvente com superfície muito homogênea e, geralmente, ocorre em soluções com baixas concentrações de adsorbato. A isoterma linear que sai da origem indica quantidade adsorvida proporcional à concentração do fluido.
Favorável	Adsorvente com características adequadas para adsorção. As quantidades extraídas são relativamente altas mesmo em baixos níveis de concentração de adsorbato no fluido.
Desfavorável	A superfície do adsorvente é heterogênea, o que reduz a capacidade de remoção do adsorbato. Altas concentrações de fluido são necessárias para baixas concentrações adsorvidas.

Fonte: Adaptada de LAVARDA (2010).

Muitas equações foram desenvolvidas para descrever as isotermas de adsorção, dentre elas destacam-se os modelos de Langmuir, Freundlich, BET, Redlich-Peterson, entre outros. Para representar o equilíbrio nos processos de sorção em tratamento de efluentes, os modelos mais usados são as isotermas de Langmuir e Freundlich, apresentados a seguir.

2.9.1 Isotherma de Langmuir

O mais simples modelo teórico para adsorção monocamada é o modelo de Langmuir. O modelo foi originalmente desenvolvido para representar a quimissorção em um conjunto distinto de sítios adsorptivos. Segundo Ruthven (1984), as hipóteses básicas em que o modelo é baseado são:

- a) as moléculas são adsorvidas por um número fixo de sítios de localização bem definida;
- b) qualquer sítio pode adsorver apenas uma molécula de adsorbato;
- c) todos os sítios são energeticamente equivalentes;
- d) não há interação entre as moléculas adsorvidas e os sítios vizinhos.

A equação de Langmuir é representada pela Equação (5):

$$q_e = \frac{k_L \cdot C_e \cdot q_m}{1 + k_L \cdot C_e} \quad (5)$$

onde C_e = concentração do adsorbato na solução no equilíbrio; k_L = constante de Langmuir para o equilíbrio de adsorção e q_m = capacidade efetiva de adsorção. A equação pode ser expressa na sua forma linear, conforme Equação (6). Os parâmetros q_m e k_L podem ser determinados a partir dos coeficientes lineares e angulares das retas obtidas.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L \cdot q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (6)$$

As características essenciais da isoterma de Langmuir podem ser explicadas em termos de um fator de separação adimensional, também chamado de parâmetro de equilíbrio (R_L), definido pela Equação 7 e que possibilita avaliar a forma da isoterma. Para $R_L > 1$, a isoterma é do tipo desfavorável, $R_L = 1$ indica isoterma linear, com $0 < R_L < 1$ a isoterma é favorável e com $R_L = 0$ é irreversível.

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L \cdot q_m} \quad (7)$$

Por ser um modelo teórico, a isoterma de Langmuir apresenta falhas em alguns aspectos. Por exemplo, os dados experimentais obtidos por adsorção em multicamadas ou adsorção envolvendo mais de um tipo de ligação (iônica e covalente) certamente não serão ajustados pelo modelo.

2.9.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich, outro modelo frequentemente aplicado nos estudos de adsorção, é comumente usada para descrever as características de adsorção para superfícies heterogêneas (ZAWANI, LUQMAN e THOMAS, 2009). Derivada empiricamente, a equação da isoterma de Freundlich é dada pela Equação (8):

$$q_e = k_F \cdot C_e^{1/n}, \quad (8)$$

onde k_F = constante de Freundlich para a capacidade de adsorção do adsorvente e n = constante de Freundlich para a intensidade da adsorção. O expoente $1/n$ indica se a isoterma é favorável ou não. Quanto mais próximo de 1 for o valor de $1/n$, mais favorável é a adsorção e, desta forma, este modelo não descreve adequadamente o equilíbrio quando q_e tende a zero. A equação de Freundlich pode ser linearizada, conforme Equação (9):

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

Os parâmetros k_F e $1/n$ são obtidos, respectivamente, da intersecção e inclinação da reta gerada pelo gráfico $\ln q_e$ por $\ln C_e$.

2.10 RELEVÂNCIA DO TRABALHO DE PESQUISA

O estudo e a avaliação crítica dos dados apresentados neste referencial teórico ressalta a importância da realização de pesquisa de metodologias para a adsorção de chumbo presente em efluentes aquosos, bem como a otimização de metodologias já existentes, como é o caso da adsorção por carvão ativado.

Com base nos trabalhos estudados, verificou-se uma lacuna na literatura com relação à utilização de carvão ativado produzido com ossos bovinos na remoção de chumbo, em sua forma iônica Pb(II) de efluentes petroquímicos sintéticos.

O carvão ativado de ossos bovinos é tradicionalmente utilizado na remoção de cor na indústria de açúcar, mas sua característica adsorvente tem impulsionado sua utilização em diversas outras áreas, dentre elas a remoção de metais presentes em efluentes líquidos.

Embora o uso de carvão de osso para remoção de íons metálicos de efluentes ainda esteja em fase de investigação, o potencial de uso industrial de carvão de osso em sistemas de tratamento de águas residuais apontam boas perspectivas, com o avanço das pesquisas sobre a etapa de regeneração e eliminação dos resíduos sólidos produzidos (RIBEIRO, 2011).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo tem como objetivo apresentar os procedimentos empregados, bem como os materiais e equipamentos usados, para a obtenção dos dados relevantes à compreensão do processo de adsorção de metais em carvão ativado comercial.

As análises e ensaios experimentais foram realizados no Laboratório de Transferência de Massa – LABMASSA – do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

3.1.1 Adsorvente

O adsorvente utilizado em todas as análises foi o carvão ativado de ossos bovinos fornecido pela empresa BONECHAR Carvão Ativado do Brasil, de Maringá – Paraná, com granulometria de 30 mesh.

Segundo o site da empresa BONECHAR DO BRASIL (2012), a matéria-prima utilizada na produção do carvão de ossos é exclusivamente bovina. Os ossos são coletados de frigoríficos e beneficiados para que fiquem totalmente secos e isentos de partes moles dos ossos. O processo de ativação física é realizado em elevadas temperaturas (acima de 800°C), sob condições controladas, proporcionando uma alta área superficial, formada por poros distribuídos uniformemente, classificados em micro, médio e macroporos.

O processo de ativação do carvão consiste na injeção de agentes ativantes no material – normalmente ar, vapor ou gás carbônico – a uma temperatura que pode variar de 800 a 1000°C, ocorrendo a produção de uma mistura de gases composta, principalmente, por hidrogênio e monóxido de carbono. Essa mistura é produto da reação entre o agente ativante e o material carbonoso. Após esta etapa, o carvão, agora ativado, é resfriado e submetido a várias etapas, como lavagem, secagem, moagem, separação granulométrica e, por fim, a embalagem.

Ainda segundo o site da empresa, o carvão animal é composto de esqueleto poroso constituído por 80% de fosfato de cálcio, 10% de carbono e 10% de carbonato de cálcio (BONECHAR, 2012).

3.1.2 Adsorbato e reagentes

As soluções contendo o adsorbato foram preparadas a partir de Nitrato de Chumbo $Pb(NO_3)_2$ PA 99% produzidos por Vetec Química Fina.

Os reagentes utilizados na realização dos experimentos são listados a seguir:

- $KHC_8H_4O_4$ –Biftalato de Potássio PA (95,95 – 100,05 %) – VETEC Química Fina LTDA;
- NaOH – Hidróxido de Sódio (micropérola) PA (98 %) – Cromato Produtos Químicos LTDA;
- HCl –ÁcidoClorídrico PA (36,5 – 38 %) – Labsynth Produtos para Laboratórios LTDA;
- Na_2CO_3 –Carbonato de Sódio anidro PA (98 %) – Nuclear;
- $NaHCO_3$ – Bicarbonato de Sódio PA (99 – 100,5 %) – Nuclear;
- HNO_3 – Ácido Nítrico PA (65%)– Nuclear;
- H_3PO_4 – Ácido Fosfórico PA (85%) – Lafan Química Fina;
- NaCl – Cloreto de Sódio PA (99 – 100,5 %) – VETEC Química Fina LTDA.

3.2 PREPARAÇÃO E ANÁLISES DO ADSORVENTE

O carvão ativado foi peneirado para se obter a faixa granulométrica escolhida para a pesquisa (30 mesh), com peneiras granulométricas com diferentes aberturas.

Em seguida, o carvão foi lavado diversas vezes em água destilada e depois deixado imerso em água destilada por 24h. Após este período, o carvão foi colocado em estufa a $105^\circ C$ para remoção de toda a umidade presente por 24 h, conforme metodologia NBR 8112 (ABNT, 1986) e armazenado em recipiente fechado para que não pudesse absorver a umidade do ambiente. Para reforçar que o carvão ativado estivesse livre de umidade, antes de cada ensaio o carvão ativado foi novamente seco em estufa a $105^\circ C$ por no mínimo 1 h.

3.2.1 Modificação química da superfície do carvão ativado com HNO_3 0,2M.

Optou-se por modificar a superfície do carvão com ácido nítrico, pois “as propriedades oxidantes podem ser controladas pela temperatura e concentração do ácido” (GUIMARÃES, 2006, p. 17). Além disso,

segundo Xu e Liu (2008), verifica-se um aumento na remoção do Pb^{2+} em carvão ativado oxidado com HNO_3 , o que pode estar relacionado com a capacidade de troca catiônica, incrementada por grupos oxigenados.

O carvão ativado de ossos bovinos foi submetido à lavagem ácida em HNO_3 0,2M, numa concentração de $15g.L^{-1}$, em dois ciclos de 3 h. Em seguida, o carvão tratado foi lavado até pH 3,0 e seco em estufa a $110^{\circ}C$.

3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (SEM) e análise da composição química elementar

A morfologia da superfície das amostras de carvão ativado (com e sem tratamento químico) foi visualizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM). O SEM permite a observação direta de microestruturas da superfície dos carvões ativados, bem como analisar a composição química elementar da amostra, através da Análise por Dispersão de Energia (EDS). Estas análises foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica – LCME (UFSC) utilizando o aparelho JEOL, modelo JSM-6390LV.

3.2.3 Caracterização textural do adsorvente

A caracterização textural foi realizada a fim de obter os valores de área superficial, volume de poros e distribuição do tamanho de poros do carvão ativado com e sem tratamento. Estas análises foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Regional Integrada–URI, em Erechim/RS.

Para a análise, utilizou-se o aparelho Autosorb-1 da Quantachrome (Nova-2200e). Antes da análise, as amostras foram tratadas a vácuo, a uma temperatura de $300^{\circ}C$ por 3 h. As medidas foram realizadas na temperatura do N_2 líquido ($77,3 K$).

3.2.4 Análise do teor de cinzas

A análise do teor de cinzas foi realizada segundo metodologia NBR 8289 (ABNT, 1983). Mediu-se 1g de carvão ativado, seco em estufa a $105^{\circ}C$, em cadinhos de porcelana previamente calcinados a $450^{\circ}C$ por 30 min. Os cadinhos foram colocados no forno mufla EDG 3P-S modelo F3000, elevando a temperatura do forno até $500^{\circ}C$ em 30 min. Em seguida, a temperatura do forno foi elevada até $775^{\circ}C$, em 1 h,

mantendo-se nesta temperatura por mais 1 h. Após este intervalo, os cadinhos foram resfriados e medidos à temperatura ambiente.

O teor de cinzas da amostra foi calculado conforme Equação (10):

$$\% \text{ cinzas (base úmida)} = \frac{m_2}{m_1} \times 100, \quad (10)$$

onde m_1 = massa da amostras (g) e m_2 = massa do resíduo após a queima (g).

3.2.5 Determinação dos grupos funcionais superficiais

A determinação da natureza e quantidade de grupos funcionais da superfície do carvão foi feita utilizando o método da titulação de Boehm (BOEHM, 1994). É importante identificar a composição química da superfície do carvão, pois esta determina seu teor de umidade, propriedades catalíticas, caráter ácido-base, adsorção de espécies polares, etc.

Os principais grupos funcionais que podem estar incorporados ao carvão são ácidos carboxílicos, lactonas e fenóis. O oxigênio é o heteroátomo mais importante, visto que a presença de grupos funcionais com oxigênio na superfície é que confere ao carvão características ácidas ou básicas.

Para a determinação dos grupos funcionais, 0,2 g de carvão foram colocados em balões de Erlenmeyer de 250 mL, em contato com 50 mL de solução 0,1 M de NaOH, Na_2CO_3 , NaHCO_3 e HCl, respectivamente. Os recipientes foram agitados em banho com agitação orbital (MARCONI MA-410) por 24 h, à temperatura de 25°C e 120rpm. Após este período, as amostras foram filtradas e alíquotas de 10 mL foram tituladas com HCl ou NaOH, em triplicata.

O número de grupos ácidos presentes na superfície do sólido foi determinado, considerando-se que o NaOH neutraliza grupos carboxílicos, lactonas e fenólicos; o Na_2CO_3 neutraliza grupos carboxílicos e lactonas; e o NaHCO_3 neutraliza somente os grupos carboxílicos. O número de sítios básicos foi calculado considerando-se a quantidade de HCl que reagiu com o adsorvente.

3.2.6 Determinação do pH de ponto de carga zero

O pH de ponto de carga zero (pH_{PZC}) é definido como sendo o pH do adsorvente no qual o balanço entre cargas positivas e negativas é nulo. O ponto de carga zero tem grande influência na adsorção de metais, visto que a adsorção de cátions é favorecida a um $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$, enquanto que a adsorção de ânions é favorecida a um $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$. A metodologia utilizada para a determinação do pH_{PZC} foi adaptada da descrita por Regalbuto e Robles (2004) e é conhecida como “experimento dos 11 pontos”.

O procedimento consistiu em se fazer uma mistura de 0,025 g do adsorvente em 25 mL de solução aquosa sob 11 diferentes condições de pH inicial (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12), ajustados com soluções de HNO_3 ou NaOH 0,1 M, e medir o pH, após 24h em banho com agitação orbital (MARCONI MA-410), em temperatura ambiente e agitação constante.

Após esta etapa, o pH de cada solução foi mensurado e plotou-se um gráfico de pH final *versus* pH inicial. O intervalo onde o pH da solução se mantém constante é tido como o pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}).

3.3 TESTE DE PRECIPITAÇÃO DE METAL

O teste de precipitação de metal teve como objetivo determinar a faixa de pH na qual ocorre a precipitação do chumbo em menor quantidade, fenômeno este que poderia interferir no processo de adsorção.

Os ensaios de precipitação do chumbo foram realizados em duplicata, a partir de solução do metal, com concentração de 250 mg.L^{-1} . Volumes de 25 mL desta solução foram colocados em tubos tipo falcon, variando-se o pH das soluções entre 2,0 e 10,0, utilizando-se soluções 0,1M de NaOH e HNO_3 . As amostras permaneceram em repouso por 24 h à temperatura ambiente para decantação. Após este período as amostras foram filtradas em papel quantitativo de filtração lenta e a fase líquida analisada por espectrofotometria de absorção atômica em chama (AAS).

3.4 DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE EQUILÍBRIO PARA ADSORÇÃO DE CHUMBO

Foram colocados 50 mL de solução de Pb(II) a 100 mg.L^{-1} em contato com cerca de 0,10 g de carvão ativado seco em balões de Erlenmeyer de 250 mL em intervalo de tempo entre 30 min e 24 h. O pH foi ajustado para $4,0 \pm 0,3$ com soluções 0,1M de NaOH e HNO_3 . Os ensaios foram realizados em batelada em banho com agitação orbital (MARCONI MA-410) à temperatura ambiente (25°C) e 120rpm. Após o término dos ensaios, as amostras foram filtradas em papel quantitativo de filtração lenta e a fase líquida analisada por espectrofotometria de absorção atômica em chama (AAS).

3.5 CINÉTICAS DE ADSORÇÃO DE CHUMBO

As cinéticas de adsorção foram realizadas em batelada em balões de Erlenmeyer de 250 mL, onde aproximadamente 0,10 g de carvão, medidos em balança analítica, foram colocados em contato com 50mL de solução de Pb(II) nas concentrações de 100, 150 e 200 mg.L^{-1} , sob temperatura de 25°C e agitação constante de 120 rpm, em banho com agitação orbital (MARCONI MA-410). O pH foi ajustado para $4,0 \pm 0,3$ durante o tempo de adsorção. A primeira amostra foi retirada após 30 min de contato e as demais foram retiradas a cada hora, até atingir a concentração de equilíbrio de contato adsorvente-solução.

Todos os ensaios foram realizados em duplicata. Após o término dos ensaios, as amostras foram filtradas em papel quantitativo de filtração lenta e a fase líquida analisada por Espectrofotometria de absorção atômica em chama (AAS).

3.6 ENSAIOS DE DESSORÇÃO DE CHUMBO POR SOLUÇÕES DESSORVENTES DIVERSAS

Os ensaios de dessorção foram realizados em batelada em balões de Erlenmeyer de 250 mL, onde aproximadamente 0,10 g de carvão, medidos em balança analítica, foram colocados em contato com 50mL de solução de Pb(II) na concentração de 100 mg.L^{-1} , sob temperatura de 25°C e agitação constante de 120 rpm, em banho com agitação orbital (MARCONI MA-410). O pH foi ajustado para $4,0 \pm 0,3$ durante o tempo de adsorção. Após esta etapa, a massa de carvão foi recolhida por filtração, lavada com água destilada para remoção do residual de Pb(II)

sobre a superfície e colocada por 12 h em estufa a 60°C. A fase líquida foi analisada por espectrofotometria de absorção atômica (AA).

Após o tempo de secagem, a massa de carvão saturada foi colocada em contato com 50 mL das seguintes soluções dessorventes: HNO₃, HCl, NaOH, H₃PO₄, NaCl, em concentração 0,1M, e água destilada por 6 h, sob temperatura de 25°C e agitação constante de 120 rpm, em banho com agitação orbital (MARCONI MA-410). Após, a fase líquida foi filtrada e analisada por espectrofotometria de absorção atômica (AA).

A porcentagem dessorvida foi calculada a partir da quantidade de íons metálicos sobre o carvão, e a concentração final de íons, no meio dessortivo, foi determinada conforme Equação (11):

$$\% \text{ Dessorvida} = \frac{\text{Quantidade dessorvida do íon}}{\text{Quantidade adsorvida do íon}} \times 100 \quad (11)$$

A solução dessorvente que apresentou maior % de remoção de chumbo do carvão ativado foi utilizada nos ensaios de estudo cinético de dessorção e reuso do adsorvente.

3.7 CINÉTICA DE DESSORÇÃO DE CHUMBO

Para realizar o ensaio cinético de dessorção, primeiramente foram realizados ensaios de adsorção de chumbo e tratamento do adsorvente carregado, conforme metodologia apresentada no item anterior.

Após esta etapa, as amostras de carvão carregado foram colocadas em contato com a solução dessorvente por até atingir a concentração de equilíbrio de contato adsorvente-solução.

Na primeira hora de dessorção, as amostras foram retiradas em intervalos de 15 minutos. Após, foram retiradas em intervalos de 1 h. Todos os ensaios foram realizados em duplicata. Após o término dos ensaios, as amostras foram filtradas em papel quantitativo de filtração lenta e a fase líquida analisada por espectrofotometria de absorção atômica (AA).

3.8 ENSAIOS DE REÚSO DO ADSORVENTE

Os ensaios de reuso foram realizados, em duplicata, conforme metodologia de adsorção e dessorção descritas nos itens 3.5 e 3.7. Após cada ensaio de adsorção e dessorção, a massa de carvão ativado foi

lavada com água destilada e seca em estufa a 45°C, finalizando um ciclo de uso. A massa de carvão foi submetida ao ciclo de uso por três vezes.

3.9 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Os ensaios para este estudo foram realizados em batelada, em balões de Erlenmeyer de 250 mL, onde aproximadamente 0,10 g de carvão, pesados em balança analítica, foram colocados em contato com 50mL de solução de Pb(II) em concentrações variando de 25 a 400 mg.L⁻¹, sob temperatura de 25°C e agitação constante de 120 rpm, em banho com agitação orbital (Marconi MA-410). O pH foi ajustado para 4,0±0,3 durante o tempo de adsorção. Todos os ensaios foram realizados em duplicata. Após o término dos ensaios, as amostras foram filtradas em papel quantitativo de filtração lenta e a fase líquida analisada por espectrofotometria de absorção atômica (AA). A quantidade de chumbo adsorvida no equilíbrio, em mg de chumbo por g de carvão, foi calculada e o ajuste das isotermas foi realizado conforme equações apresentadas no Capítulo 2.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

A Tabela 9 apresenta algumas características físico-químicas do carvão ativado fornecidas pelo site da empresa BONECHAR do Brasil.

Tabela 9–Características físico-químicas do carvão ativado de ossos bovinos granulados.

Propriedade	Especificação
Carbono	9 – 11%
Cinza solúvel em ácido	< 3%
Fosfato tricálcico	70 – 76%
Carbonato de cálcio	7 – 9%
Sulfato de cálcio	0,1 – 0,2%
Ferro	< 0,3%
Umidade	< 5%
Densidade Aparente	0,65 g.cm ⁻³
Dureza	> 80

Fonte: BONECHAR (2012).

A partir dos dados fornecidos pelo fabricante, é possível observar que o carvão ativado de ossos bovinos apresenta grandes porcentagens de grupos carbonatos e fosfatos. Estes grupos, além de apresentarem caráter básico e diminuir o potencial de adsorção de íons metálicos, mascaram os resultados de adsorção de chumbo, pois o pH ácido das reações de adsorção potencializa a liberação destes grupos que interagem com o cátion metálico.

Para a remoção desses interferentes, realizou-se o tratamento ácido do carvão ativado com HNO₃, o que resultou num aumento da especificidade do material com os íons metálicos e na modificação de algumas de suas propriedades físicas.

4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e análise da composição química elementar

A Tabela 10 apresenta a composição química obtida por SEM para o carvão ativado sem tratamento, denominado Carvão A, e após modificação química com HNO₃ 0,2M, denominado Carvão B.

Tabela 10—Composição química elementar da superfície dos carvões ativados A e B.

Elemento Químico	Carvão A <i>% BS</i>	Carvão B <i>% BS</i>
C	23,31±0,82	89,89±1,37
O	24,06±0,63	4,73±1,11
Mg	0,43±0,05	---
P	12,65±0,26	---
Ca	39,55±0,42	---
Si	---	1,14±0,09
Fe	---	0,54±0,09
Cu	---	2,17±0,29
Zn	---	1,53±0,19

Nota: BS:base seca.

Através dos resultados é possível observar que o tratamento ácido reduziu significativamente a presença dos elementos químicos fósforo e cálcio na composição elementar do carvão, fazendo com que a porcentagem de carbono em sua estrutura aumentasse. Observa-se também a redução de oxigênio da composição química do carvão, que pode ser justificado pela possível associação do fósforo na forma de fosfatos, conforme dados de composição fornecida pelo fabricante, e da remoção deste composto inorgânico com o tratamento.

A presença dos elementos sílica, ferro, cobre e zinco apenas na composição elementar do Carvão B pode ser justificada pelo fato da amostra submetida à análise possuir estes elementos em sua composição elementar ou pode também ser resultado de uma contaminação durante o tratamento químico por substâncias aderidas ao vidro ou ao agitador mecânico.

Nas Figuras 4 e 5 encontram-se os espectros do Carvão A e do Carvão B, respectivamente, obtidos por espectrometria por dispersão de energia (EDS) no SEM. Observa-se no espectro do Carvão B (Figura 4) a presença do elemento ouro (Au) na composição elementar, que não é citada na Tabela 10. O ouro foi utilizado no preparo da amostra para análise e, desta forma, não faz parte da sua composição elementar original.

Figura 4 – Espectro da amostra de Carvão A.

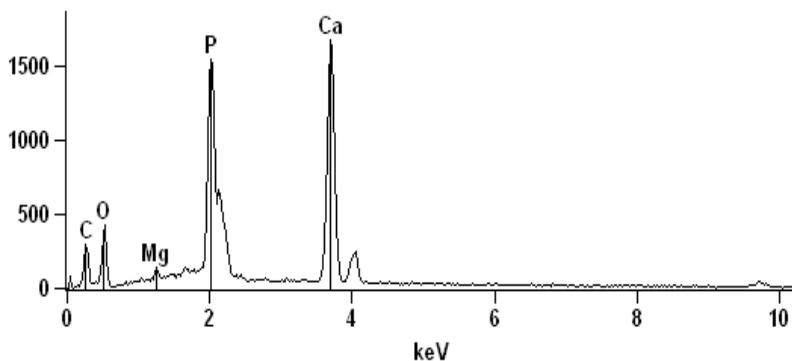
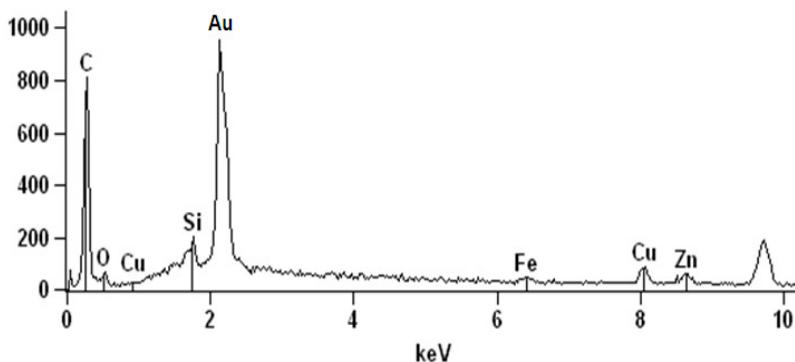


Figura 5 – Espectro da amostra de Carvão B.



A Figura 6 apresenta imagens do Carvão A, obtidas através do SEM, nas ampliações de 30, 100, 500 e 2000 vezes, respectivamente. Observa-se através das imagens que o Carvão A possui uma superfície irregular, com poros de tamanhos variados e em formato de cavidades.

A Figura 7 apresenta imagens do Carvão B, obtidas nas ampliações de 100, 300, 1000 e 3500 vezes, respectivamente. Observa-se através das imagens que o Carvão B apresenta uma superfície um pouco mais irregular em comparação à superfície do Carvão A. Também se observa poros de tamanhos variados e em formato de crateras.

Figura 6 – Imagens do Carvão ativado tipo A obtidas por SEM.

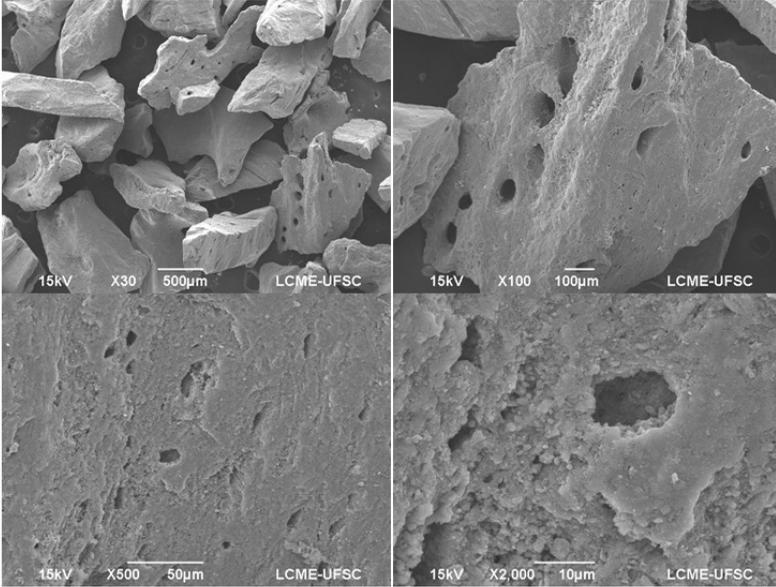
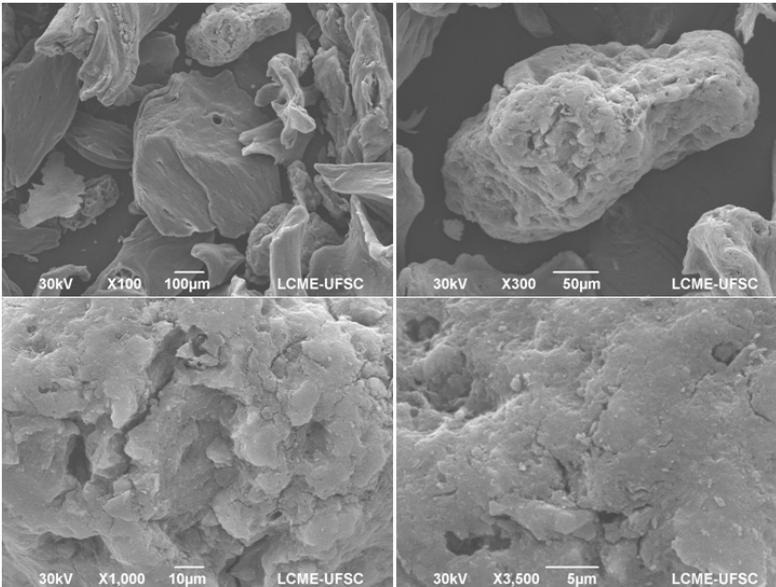


Figura 7 – Imagens do Carvão ativado tipo B obtidas por SEM.



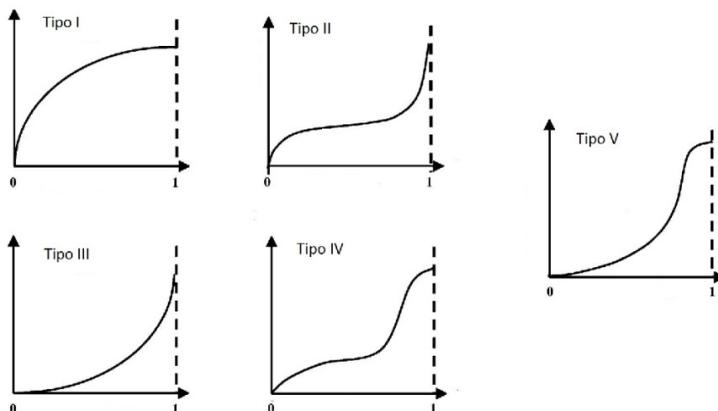
4.1.2 Caracterização textural do adsorvente

A caracterização textural do carvão ativado envolve, entre outros aspectos, a determinação da área superficial do adsorvente, a distribuição dos poros da partícula e os valores de microporosidade. Um dos métodos mais comuns para a determinação desses parâmetros baseia-se na determinação da quantidade necessária de um adsorbato, geralmente gases, para recobrir a superfície de um adsorvente com uma monocamada. (TEIXEIRA, COUTINHO e GOMES 2001).

Para a obtenção de informações sobre a estrutura porosa do carvão ativado é de fundamental importância a construção de uma isoterma de adsorção. Segundo Teixeira, Coutinho e Gomes (2001), a isoterma mostra a relação entre a quantidade molar de gás adsorvida ou desorvida por um sólido, a uma temperatura constante, em função da pressão do gás. O formato da isoterma obtida nesta adsorção varia conforme o tipo de porosidade do material.

Os formatos de isotermas conhecidos hoje são variações de cinco modelos, sugeridos inicialmente por Brunauer, apresentados na Figura 8.

Figura 8 – Tipos de isotermas de adsorção.



Fonte: Adaptado de BRUNAUER, *et al.* 1940.

Neste ensaio, as isotermas foram obtidas através dos dados de adsorção física do nitrogênio (N_2) sobre o carvão ativado. As Figuras 9 e 10 apresentam as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77,3 K dos carvões ativados A e B, respectivamente.

Figura 9 – Isoterma de adsorção e dessorção de N_2 a 77,3K para o Carvão A.

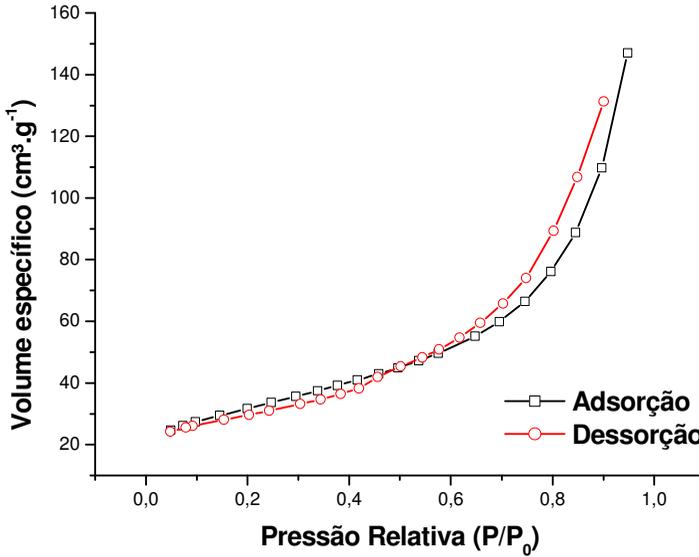
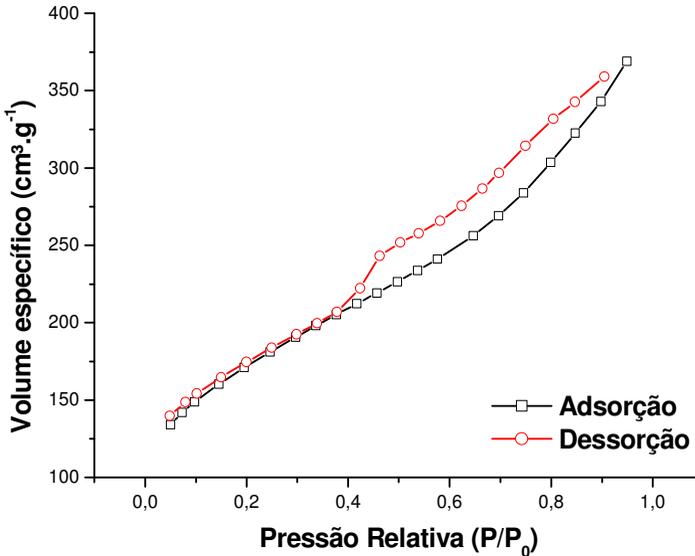


Figura 10 – Isoterma de adsorção e dessorção de N_2 a 77,3K para o Carvão B.



Segundo classificação proposta por Brunauer *et al.* (1940), a isoterma de adsorção da Figura 9 é do tipo III, enquanto a isoterma da Figura 10 é do tipo II. Apesar de apresentarem curvas com formatos diferentes, as isotermas dos tipos II e III são resultado de adsorventes com extensa variação de tamanhos de poros. Esta variação permite ao adsorvente avançar de forma contínua de uma adsorção monocamada para multicamada, seguida de condensação capilar.

Na Figura 10 observa-se que as curvas de adsorção e dessorção não seguem o mesmo padrão. Esse comportamento ocorre quando o processo de evaporação do gás dentro dos poros é diferente do processo de condensação. Quando a condensação se dá dentro dos poros, onde as forças de atração são maiores devido à proximidade entre as moléculas, esta pode ocorrer a pressões menores. A evaporação, porém, é dificultada pelo formato do poro (Teixeira, Coutinho e Gomes, 2001).

A Tabela 11 apresenta as características texturais dos carvões A e B.

Tabela 11 – Características texturais dos Carvões A e B.

	Carvão A	Carvão B
Área superficial ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	111,059	593,351
Volume específico de poros ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	0,203	0,348
Diâmetro médio dos poros (Å)	47,121	16,033
Área do microporo ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	11,793	172,854
Volume específico do microporo ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	0,006	0,084

Observa-se que o tratamento químico com HNO_3 proporcionou um aumento de aproximadamente 500% no valor da área superficial do carvão ativado, além de um significativo aumento no volume de poros. Quanto ao diâmetro médio de poros, o Carvão A é classificado como adsorvente mesoporoso, enquanto o Carvão B apresenta-se como microporoso. Portanto, conclui-se que o tratamento ácido também modificou a estrutura dos poros, aumentando a microporosidade do adsorvente. O aumento da microporosidade do adsorvente contribui para o aumento da área superficial e proporciona elevada capacidade de adsorção de moléculas pequenas, como gases e solventes comuns.

4.1.3 Análise do teor de cinzas

As cinzas presentes em carvões ativados são substâncias inorgânicas como óxidos, fosfatos, sulfatos e carbonatos de potássio,

sódio, cálcio, ferro e outros. A sua presença normalmente é indesejável, visto que as cinzas podem alterar características como o pH da solução e contaminá-la com sais (GUIMARÃES, 2006).

O Carvão A apresentou 83,735% ($\pm 0,049$) de cinzas, enquanto o Carvão B apresentou 5,720% ($\pm 0,269$). A quantidade de cinzas do carvão depende, entre outros fatores, da sua matéria prima. Esse valor elevado encontrado para o Carvão A pode ser justificado pela sua composição, que apresenta alto teor de grupos fosfatos e carbonatos. O Carvão B, por sua vez, apresenta um baixo teor de cinzas, já que o tratamento químico ácido removeu esses compostos inorgânicos de sua estrutura.

Por apresentar um baixo teor de cinzas, o Carvão B é o mais indicado para a adsorção quando comparado ao Carvão A, pois se sabe que um alto teor de cinzas diminui as propriedades adsorptivas de carvões ativados (MORENO-CASTILLA, 2004 *apud* FERNANDES, 2008).

4.1.4 Grupos funcionais superficiais

A determinação dos grupos funcionais de superfície seguiu a Metodologia de Boehm, conforme apresentado no item 3.2.5. A análise foi realizada apenas para o carvão ativado submetido ao tratamento químico por HNO_3 0,2M, visto que este apresentou maior área superficial e maior microporosidade, propriedades positivas para a adsorção de íons. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 12. Esta análise permite verificar o caráter anfótero do carvão, ou seja, a capacidade de se comportar como um ácido ou uma base na presença de outros reagentes.

Tabela 12 – Concentração dos grupos funcionais superficiais do carvão ativado.

Grupos Funcionais	Concentração (mEq.g^{-1})
Básicos totais	1,037 \pm 0,002
Ácidos totais	3,025 \pm 0,001
Ácido Carboxílico	2,502 \pm 0,323
Lactônicos	0,147 \pm 0,093
Fenólicos	0,376 \pm 0,416

Observa-se que o carvão ativado apresenta o conteúdo ácido maior do que os grupamentos básicos, destacando-se a presença de grupos carboxílicos, que representam aproximadamente 83% dos

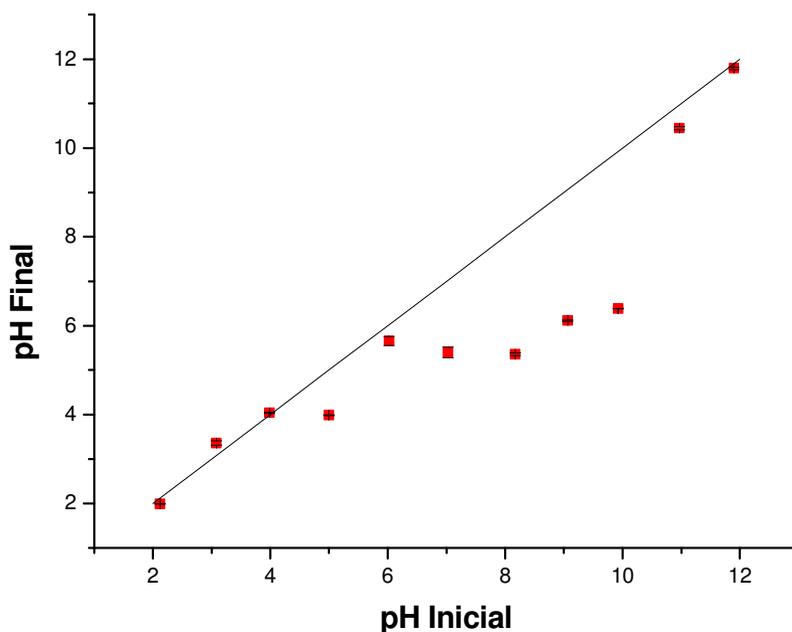
grupamentos ácidos. Bueno e Carvalho (2007) afirmam ser importante que o material adsorvente possua quantidade superior de grupos carboxílicos, já que estes grupamentos facilitam o processo de adsorção devido ao mecanismo de troca dos cátions, onde os cátions metálicos são substituídos por íons hidrogênio previamente atacados por um grupo ácido.

Desta forma, conclui-se que o carvão ativado de ossos bovinos modificado quimicamente é um bom trocador catiônico e, conseqüentemente, um bom adsorvente para íons metálicos, como o chumbo.

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

A curva obtida na determinação do pH do ponto de carga zero, pH_{PCZ} , pode ser observada na Figura 11, que apresenta os valores obtidos experimentalmente e uma reta comparativa de $\text{pH}_{\text{inicial}} = \text{pH}_{\text{final}}$.

Figura 11 – Curva de pH de ponto de carga zero (pH_{PCZ}).



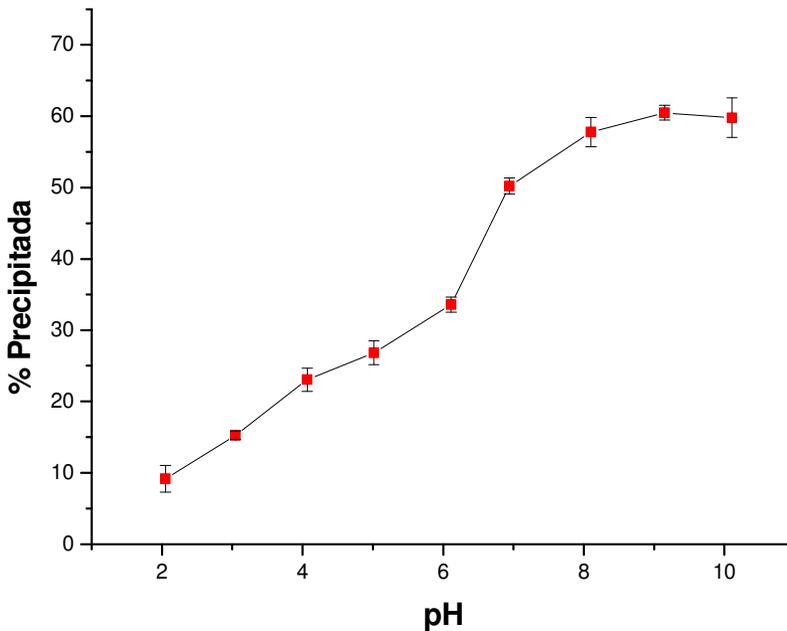
As curvas obtidas mostram que para pH maior que 4,00 o carvão ativado apresenta carga predominantemente negativa em sua superfície, enquanto abaixo deste valor a superfície é positiva. Tagliaferro *et al.* (2011) descrevem que a adsorção de cátions, como os íons metálicos, é favorecida a um $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$, enquanto que a adsorção de ânions é favorecida a um $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$.

Sendo assim, considerou-se o pH_{PCZ} igual a 4,0. Este valor pode ser justificado pelo tratamento ácido ao qual foi submetido o carvão ativado, já que os íons H^+ presentes na superfície após o tratamento são liberados na solução, diminuindo o pH.

4.2 TESTE DE PRECIPITAÇÃO DE METAL

A Figura12 apresenta a curva de precipitação de chumbo obtida nestes testes realizados.

Figura 12 – Porcentagem de chumbo precipitado, em 24h, em função do pH, para concentração de 250 mg.L^{-1} de Pb(II) .



Observando a figura é possível identificar que em toda a faixa de pH analisada há precipitação de metal. Entretanto, a partir de pH 5, observa-se precipitação acima dos 30%, o que descaracterizaria o resultado da adsorção em carvão, caso esta faixa de pH fosse aplicada nos ensaios. Esta precipitação ocorre devido à associação do íon Pb(II) com os íons OH⁻ da solução básica, formando hidróxidos de chumbo. No ensaio utilizou-se a concentração de 250 mg.L⁻¹, que corresponde a 1,21x10⁻³ mol.L⁻¹ (log = -2,92). Como pode ser observado no diagrama de especiação do chumbo (Figura 1), é possível que haja chumbo em sua espécie PbOH⁺ em pH muito ácido, ainda que em pequena quantidade, o que poderia justificar a pequena precipitação neste intervalo de pH.

Pesquisas realizadas por Tagliaferro *et al.* (2011), Giraldo e Moreno-Piraján (2006) e Netzer e Hughes (1984) apresentaram o valor ótimo de pH para adsorção máxima de chumbo igual a 4,0. Bueno e Carvalho (2007) e Kobya *et al.* (2005) obtiveram boa retenção de chumbo na faixa de pH entre 3,0 e 6,0. Kobya (2005) afirma, ainda, que para valores de pH inferiores a 3, há protonação excessiva da superfície do carvão, resultando num decréscimo na adsorção de íons Pb(II).

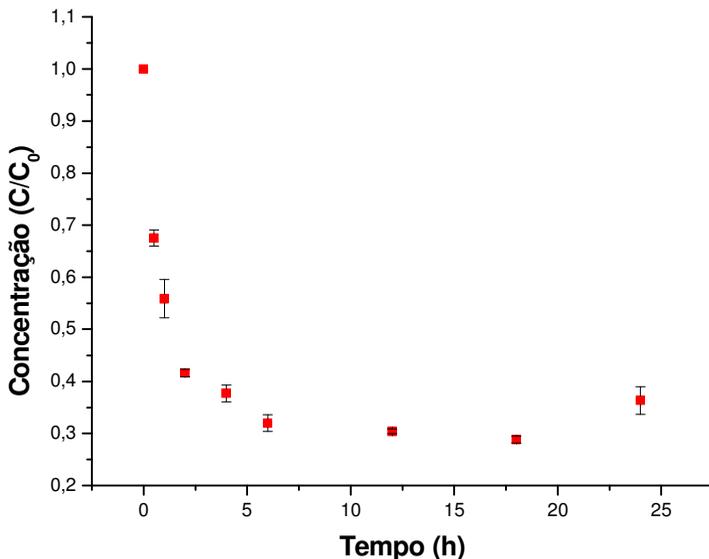
Considerando a interferência da precipitação durante a realização dos experimentos de adsorção com carvão ativado, o valor do pH_{PCZ} e o diagrama de especiação do chumbo, optou-se por trabalhar em pH 4,0±0,3. Essa variação é necessária, visto que o controle do pH não foi contínuo.

4.3 AVALIAÇÃO DO TEMPO DE CONTATO PARA OS ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE CHUMBO

A Figura 13 apresenta o efeito do tempo de contato na adsorção de chumbo por carvão ativado de ossos bovinos quimicamente modificados, para concentração inicial de 100 mgPb.L⁻¹.

Conforme apresentado na figura, aproximadamente 60% do chumbo presente na solução foram adsorvidos pelo carvão ativado em 6 horas, com uma capacidade de adsorção máxima de 32,10±0,655 mgPb por grama de carvão. No período entre 6 e 24 horas, observa-se uma pequena variação na concentração de chumbo, configurando um equilíbrio da adsorção. Desta forma, considerou-se o tempo mínimo de contato de 6 horas para a realização dos ensaios.

Figura 13 – Efeito do tempo de contato na adsorção de Pb(II) (para $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 4,0 \pm 0,3$, 120 rpm e $m = 0,1\text{ g}$).



4.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

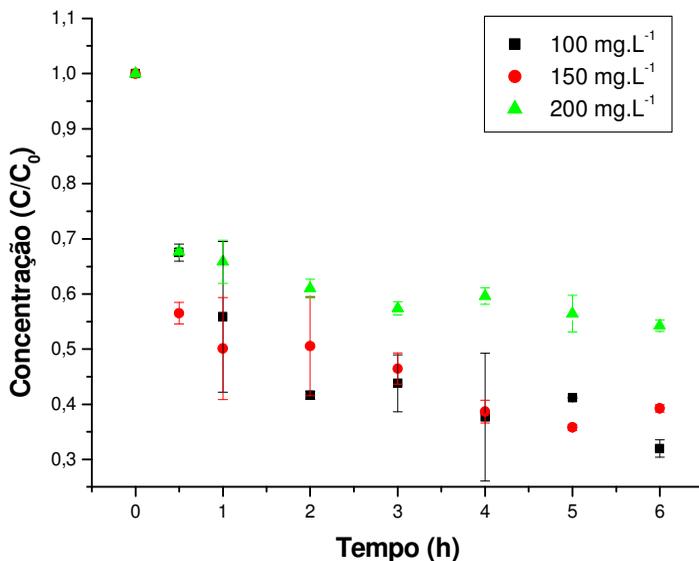
A realização dos testes cinéticos em batelada possibilita a determinação do tempo necessário para o alcance do equilíbrio entre o adsorbato e o adsorvente, ou seja, o equilíbrio de adsorção.

Os ensaios cinéticos estão apresentados em curvas de concentração adimensional de chumbo na fase líquida em função do tempo. Os ensaios foram realizados com concentrações iniciais de 100, 150 e 200 mg.L^{-1} à temperatura de 25°C e agitação constante em 120 rpm. As concentrações de chumbo remanescentes no equilíbrio para 100, 150 e 200 mg.L^{-1} foram de 30,99, 61,66 e 102,28 mg.L^{-1} , respectivamente. A Figura 15 apresenta as cinéticas de adsorção para as diferentes concentrações de metal.

Em seu estudo, Netzere Hughes (1984) afirmaram que o processo de adsorção é mais rápido quando o número de sítios de adsorção disponíveis é muito maior do que o número de espécies de metal que podem ser adsorvidas. Também observou que o tempo de contato requerido para o equilíbrio de adsorção de seus experimentos aumentou com o aumento da concentração de metal da solução. Acharya et

al.(2009) afirmam que aumento progressivo na adsorção e, conseqüentemente, a obtenção do equilíbrio deve-se à limitada transferência de massa de adsorção da solução líquida para a superfície externa do adsorvente, seguida por uma lenta transferência de massa interna nas partículas de carvão ativado.

Figura 14 – Efeito das diferentes concentrações (100, 150 e 200 mg.L⁻¹) nas cinéticas de adsorção de Pb(II) com o carvão ativado de ossos bovinos modificado (T = 25 °C, pH = 4,0±0,3, 120 rpm e m = 0,1 g).



Analisando a Figura 14, é possível observar que o tempo para o equilíbrio diminui com o aumento da concentração inicial de metal. Além disso, observa-se que a concentração de metal presente na solução diminui rapidamente no início do processo, resultando em uma alta velocidade de adsorção inicial.

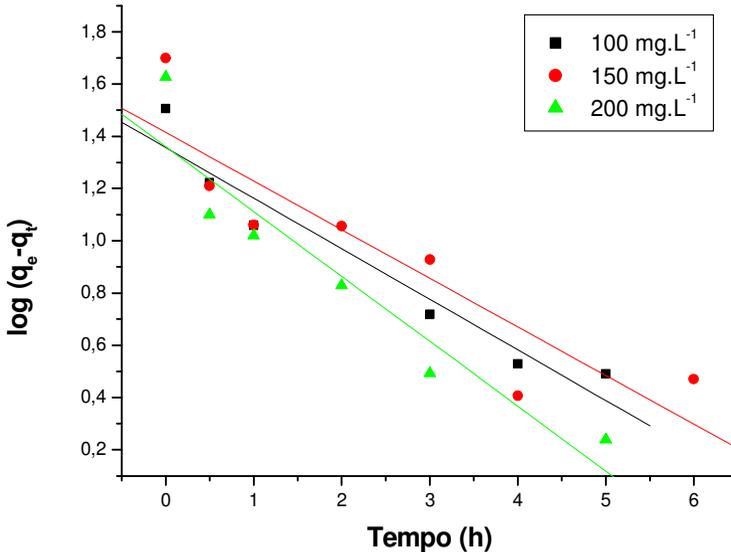
4.5 ESTUDO CINÉTICO

4.5.1 Cinética de pseudo-primeira ordem

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem foi testado para todas as cinéticas realizadas e os parâmetros cinéticos foram obtidos

através da Equação 3, apresentada no Capítulo 2. A Figura 15 apresenta os ajustes cinéticos de adsorção de pseudo-primeira ordem, em pH $4,0 \pm 0,3$, 25°C e concentrações iniciais de 100, 150 e 200 mg.L^{-1} .

Figura 15 – Ajuste cinético de adsorção de Pseudo-Primeira ordem obtido para o chumbo em diferentes concentrações ($T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 4,0 \pm 0,3$, 120 rpm e $m = 0,1\text{ g}$).



Como é possível observar na Figura 15, as cinéticas de pseudo-primeira ordem não apresentam o comportamento linear esperado e, conseqüentemente, apresentam baixos coeficientes de correlação linear.

A Tabela 13 apresenta os valores obtidos para as constantes cinéticas de adsorção de pseudo-primeira ordem.

Tabela 13 – Constantes cinéticas de adsorção de pseudo-primeira ordem obtidas para o chumbo nas diferentes concentrações estudadas.

	100 mg.L^{-1}	150 mg.L^{-1}	200 mg.L^{-1}
$q_{exp} (\text{mg.g}^{-1})$	32,101 \pm 0,655	50,093 \pm 0,417	42,330 \pm 1,543
$K_1 (\text{g.mg}^{-1}.\text{h}^{-1})$	0,4459	0,4284	0,5718
$q_1 (\text{mg.g}^{-1})$	22,7405	25,9418	22,9245
R^2	0,939	0,807	0,891

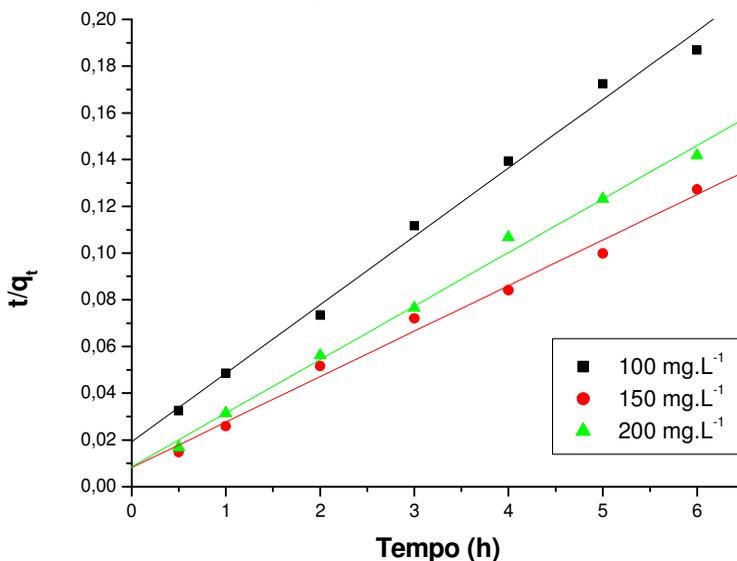
Os resultados obtidos para as constantes q_1 não são significativos, visto que se afastaram dos valores obtidos para o q_{exp} , em todas as concentrações estudadas. Desta forma, conclui-se que a adsorção não segue a cinética de pseudo-primeira ordem, sendo este um modelo não adequado para descrever o fenômeno de adsorção de chumbo nas condições aplicadas.

Visando melhor caracterizar o adsorvente quanto ao processo cinético, realizou-se também o estudo do modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

4.5.2 Cinética de pseudo-segunda ordem

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi testado para todas as cinéticas realizadas, sendo os parâmetros cinéticos obtidos através da Equação 4, apresentada no Capítulo 2. A Figura 16 apresenta os ajustes cinéticos de adsorção de pseudo-segunda ordem para o chumbo, em pH $4,0 \pm 0,3$, temperatura de 25°C e concentrações iniciais de 100, 150 e 200 mg.L^{-1} .

Figura 16 – Ajuste cinético de adsorção de Pseudo-Segunda ordem obtido para o chumbo em diferentes concentrações ($T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 4,0 \pm 0,3$, 120 rpm e $m = 0,1 \text{ g}$).



A análise da Figura16 permite observar que, para todas as concentrações estudadas, a cinética de pseudo-segunda ordem apresentou bons coeficientes de correlação linear, aplicando-se bem aos dados cinéticos obtidos para a adsorção de chumbo. A Tabela 14 apresenta os valores obtidos para as constantes cinéticas de adsorção de pseudo-segunda ordem.

Tabela 14 – Constantes cinéticas de adsorção de pseudo-segunda ordem obtidas para o chumbo nas diferentes concentrações estudadas.

	100 mg.L⁻¹	150mg.L⁻¹	200 mg.L⁻¹
$q_{exp}(mg.g^{-1})$	32,101±0,655	50,093±0,417	42,330±1,543
$K_2(g.mg^{-1}.h^{-1})$	0,0443	0,0451	0,0605
$q_2(mg.g^{-1})$	34,4828	52,6316	45,4545
R^2	0,992	0,989	0,994

Os valores de q_2 calculados com o modelo cinético de pseudo-segunda ordem são muito próximos do valor experimental nas três concentrações estudadas, quando em comparação com os valores encontrados para o modelo cinético de pseudo-primeira ordem, bem como os valores de R^2 são mais próximos de 1. Desta forma, conclui-se que a adsorção de chumbo por carvão ativado de ossos bovinos obedece à cinética de pseudo-segunda ordem.

Resultado semelhante foi obtido por Bueno e Carvalho (2007) e Acharya *et al.* (2009). Para ambos, o coeficiente de correlação R^2 mostra que o modelo de pseudo-segunda ordem ajusta-se melhor aos dados experimentais, bem como os valores de q_2 obtidos pelo modelo estão de acordo com os valores de q_{exp} , o que também confirma a validade desse modelo para a adsorção de chumbo em carvão ativado.

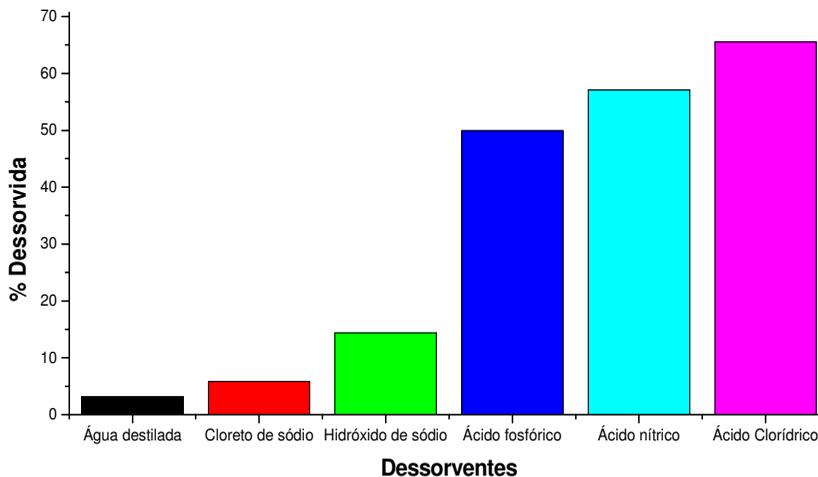
4.6 ENSAIOS DE DESSORÇÃO DE CHUMBO POR SOLUÇÕES DESSORVENTES DIVERSAS

Os ensaios de dessorção foram realizados conforme metodologia descrita no item 3.6. Este estudo permitiu identificar qual das soluções dessorventes, dentre as analisadas, tinha maior eficiência na remoção do chumbo do carvão ativado de ossos bovinos. A Figura 17 apresenta os percentuais de remoção de chumbo para os dessorventes estudados.

Dos seis diferentes agentes químicos utilizados neste estudo, o HCl é o dessorvente que apresentou maior eficiência, com aproximadamente 65,5% de remoção no tempo de 6 h, seguido em

ordem decrescente, de HNO_3 (57%), H_3PO_4 (49,9%), NaOH (14,4%), NaCl (5,8%) e água destilada (3,2%).

Figura 17 – Dessorção de chumbo de carvão ativado por váriosagentes químicosdessorventes ($T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, 120 rpm e $m = 0,1\text{ g}$).



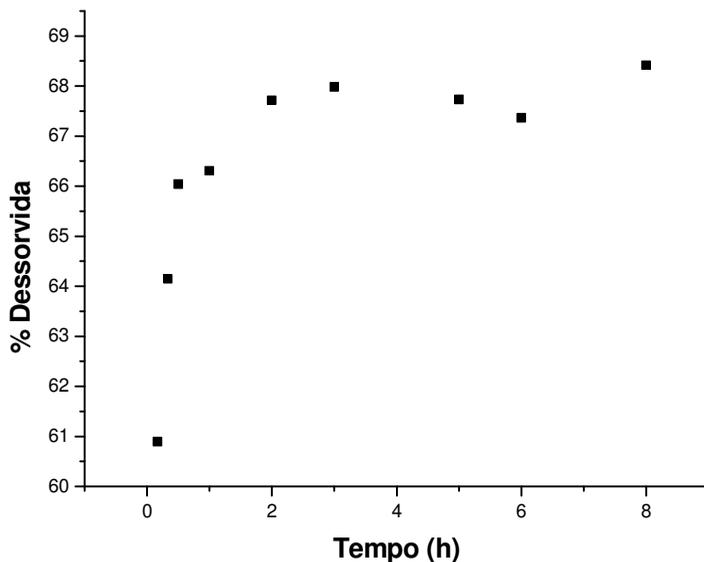
Liet *al.* (2009) obtiveram resultados semelhantes aos apresentados, sendo o HCl também o melhor dessorvente analisado. Isto ocorre porque o meio ácido apresenta prótons que, em solução, substituem os íons metálicos adsorvidos no carvão. Efeito contrário é observado no ensaio realizado com NaOH, onde há uma baixa recuperação de Pb(II).

Optou-se por utilizar o HCl como agente de dessorção pois, além de apresentar maior remoção e apresentar baixo custo em comparação aos outros agentes químicos, o ácido clorídrico é capaz de recobrir a superfície do carvão ativado de íons H^+ , ficando ela totalmente protonada para o próximo ciclo de adsorção.

4.7 CINÉTICA DE DESSORÇÃO DE CHUMBO

Para a realização dos ensaios de dessorção de chumbo utilizou-se metodologia descrita no item 3.7. O agente dessorvente utilizado foi o HCl em solução 0,1M, conforme resultados obtidos no item 4.6 deste capítulo. A Figura 18apresenta os dados obtidos experimentalmente e a cinética de dessorção para o chumbo em carvão ativado.

Figura 18 – Cinética de dessorção para o chumbo adsorvido em carvão ativado de ossos bovinos modificado (T = 25 °C, 120 rpm e m = 0,1 g).



Observa-se que a concentração de contaminante na solução aumenta rapidamente na primeira meia hora, com recuperação de chumbo de aproximadamente 60%. A concentração de chumbo remanescente após 8 h de dessorção foi de 45,8 mg.L⁻¹.

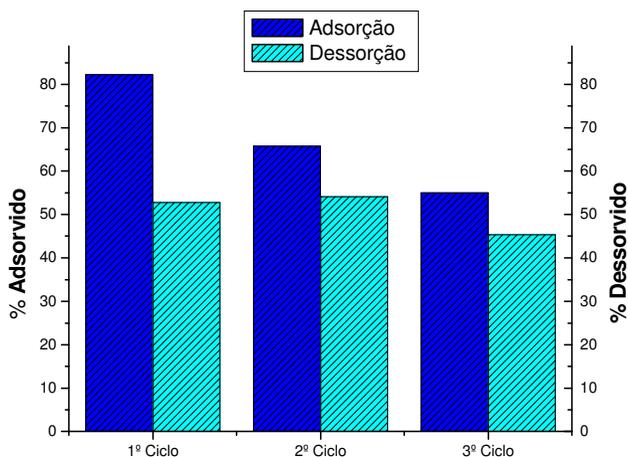
Em seu estudo, Sekar, Sakthi e Rengaraj (2004) obtiveram dessorção máxima de 75% do chumbo adsorvido no carvão ativado. Buenoe Carvalho (2007) conseguiram uma capacidade de dessorção um pouco menor, entre 65 e 70% do metal adsorvido, e relatam que os cátions metálicos coordenados em sítios não carboxílicos podem contribuir com a redução da porcentagem de dessorção, visto que estão mais fortemente presos à superfície do adsorvente. Li *et al.* (2009) e Kadirvelu (2000) também obtiveram uma recuperação de metal nesta faixa, aproximadamente 76% e 80%, respectivamente.

Com relação ao tempo de equilíbrio para os ensaios cinéticos de dessorção, observou-se que após 3 h não há variação na concentração recuperada de chumbo que justificasse o gasto energético de um ensaio prolongado. Desta forma, adotou-se por 3 h como o tempo de equilíbrio para os ensaios seguintes.

4.8 ENSAIOS DE REÚSO DO CARVÃO ATIVADO

Na Figura 19 são apresentados os percentuais de adsorção e dessorção do chumbo adsorvidos em carvão ativado de ossos bovinos para os três ciclos realizados.

Figura 19 – Porcentagem adsorvida-dessorvida por ciclo (T = 25°C, 120 rpm e m = 0,1 g).



Observa-se que para o primeiro ciclo foi obtida uma adsorção de 82% e uma dessorção de 52%, com relação ao valor da concentração inicial da solução (100 mg.L⁻¹). Para o segundo e terceiro ciclos, foram obtidos 65% e 54% para adsorção e 54% e 45% para dessorção, respectivamente. É possível verificar que a capacidade de adsorção do carvão diminui aproximadamente 27% entre o primeiro e o terceiro ciclo, mas a recuperação do metal se manteve constante, em torno de 50%, em todos os ciclos. A diminuição da capacidade adsorptiva do carvão pode ser resultado de um efeito cumulativo ocasionada por um processo de dessorção não completo. É possível que seja necessário usar uma solução ácida com concentração maior ou um volume maior de solução dessorvente.

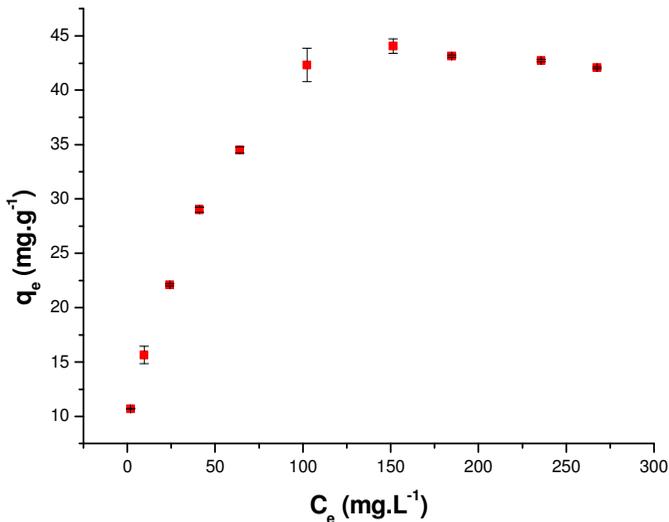
Li *et al.* (2009) observaram em seu estudo que o carvão ativado poderia ser repetidamente utilizado na adsorção de chumbo, com ligeiras perdas na sua eficiência de adsorção final de 1,69% e 21,93% para adsorção e dessorção, respectivamente. Esta perda de eficiência é

observada neste estudo, mas em proporções maiores. A realização de estudos mais detalhados sobre o processo de dessorção pode aumentar a capacidade de dessorção do carvão ativado, e com isso conseguir que o reuso do adsorvente seja mais eficiente.

4.9 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção para o chumbo foram obtidas através de experimentos conforme metodologia descrita no item 3.9. Para garantir que o equilíbrio de adsorção fosse atingido, o tempo de agitação dos ensaios foi de 6h. Os resultados experimentais foram ajustados seguindo os modelos de Langmuir (Equações 5 e 6) e de Freundlich (Equações 8 e 9), conforme modelos descritos no Capítulo 2. A Figura 20 mostra a isoterma de adsorção de chumbo por carvão ativado de ossos bovinos. Nesta figura, pode-se observar a relação entre as quantidades adsorvidas no equilíbrio (q_e) e a concentração de equilíbrio (C_e) do íon metálico na solução líquida.

Figura 20 – Isotermas de adsorção do íon Pb(II) por carvão ativado de ossos bovinos.



Para a obtenção dos parâmetros dos modelos de isoterma de adsorção, realizou-se a linearização dos dados, conforme Equações 6 e 9, apresentadas no Capítulo 2. As Figuras 21 e 22 apresentam as retas

obtidas com o ajuste linear, para os modelos de Langmuir e Freundlich, respectivamente.

Figura 21 – Linearização do modelo de isoterma de Langmuir aplicado aos dados experimentais de adsorção de chumbo.

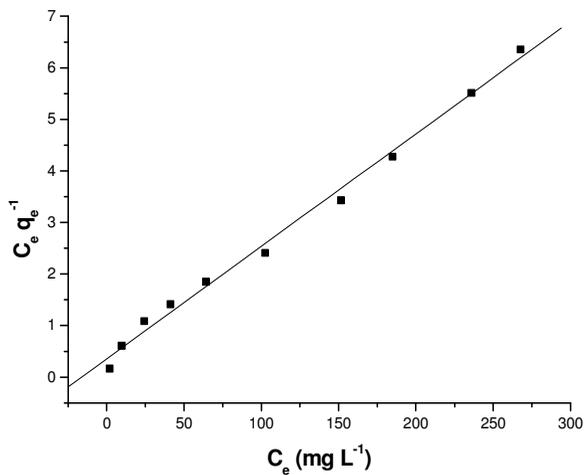
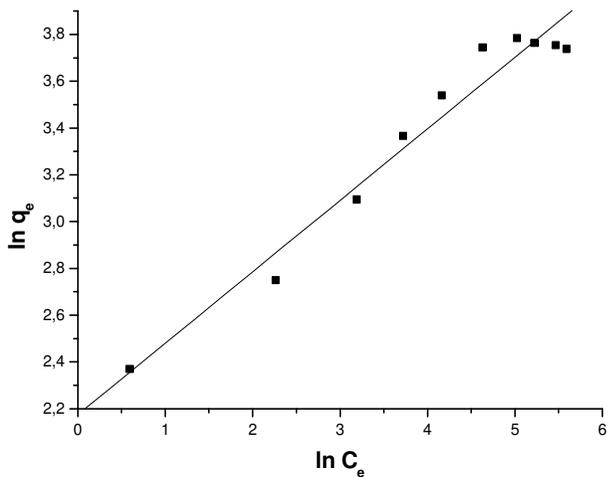


Figura 22 – Linearização do modelo de isoterma de Freundlich aplicado aos dados experimentais de adsorção de chumbo.



Os parâmetros de adsorção dos modelos de isoterma foram obtidos por meio das equações com ajuste linear. O parâmetro de equilíbrio de Langmuir, R_L , expressa, em termos de um fator adimensional, as características essenciais da isoterma e foi calculado conforme Equação 7. As Tabelas 15 e 16 apresentam os valores obtidos para parâmetros de adsorção dos modelos de Langmuir e Freundlich, respectivamente.

Tabela 15 – Valores obtidos dos parâmetros de adsorção para os modelos de Langmuir.

Parâmetro	Valor obtido
q_m (mg.g ⁻¹)	47,619
K_L (L.mg ⁻¹)	0,059
R_L (adim.)	0,263
R^2 (adim.)	0,993

Tabela 16 – Valores obtidos dos parâmetros de adsorção para os modelos de Freundlich.

Parâmetro	Valor obtido
K_F (L.g ⁻¹)	8,793
$1/n$ (adim.)	0,305
R^2 (adim.)	0,960

Analisando os valores, observa-se que o modelo de Langmuir apresentou maior coeficiente de correlação linear, R^2 , em comparação ao modelo de Freundlich, ou seja, os dados experimentais se ajustam melhor ao primeiro modelo. Bueno e Carvalho (2007) citam que se deve considerar que a maioria das suposições relacionadas ao modelo de Langmuir (como, por exemplo, a adsorção em superfície homogênea, com número fixo de sítios de adsorção idênticos) é inválida para a superfície heterogênea encontrada em carvões ativados. Neste caso, é interessante usar a equação de Langmuir preferencialmente para fins qualitativos e descritivos.

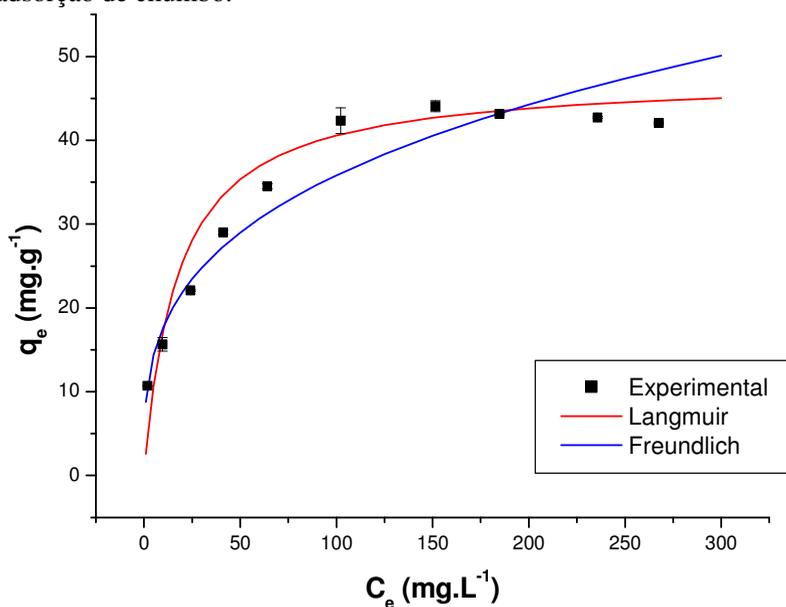
Porém, muitos autores demonstram ser este modelo adequado para descrever o comportamento de equilíbrio de diversos materiais, entre eles o carvão ativado. Imamoglu e Tekir (2008), Sekar, Sakthi e Rengaraj (2004), Acharya *et al.* (2009) e Machida *et al.* (2004) são alguns

dos pesquisadores que descrevem o modelo de Langmuir como o mais representativo para descrever os dados de equilíbrio.

Com relação ao parâmetro de equilíbrio de Langmuir, R_L , este apresentou valor igual a 0,263, que se encontra na faixa entre 0 e 1, indicando que a isoterma é favorável. O mesmo comportamento favorável não é visto através da razão $1/n$ para a isoterma de Freundlich, já que seu valor não está próximo de 1.

Com os valores obtidos experimentalmente para os parâmetros de adsorção e as Equações 5 e 8, obtém-se as isotermas dos modelos de Langmuir e de Freundlich, apresentadas na Figura 23.

Figura 23 – Modelos de Langmuir e de Freundlich para a isoterma de adsorção de chumbo.



5 CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho mostraram que a modificação química do carvão ativado de ossos bovinos com HNO_3 0,2M removeu os grupos carbonatos e fosfatos da sua estrutura, bem como aumentou significativamente sua área superficial (de 111,06 para 593,35 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) e sua microporosidade (11,79 para 172,85 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$). O carvão também apresenta alto teor de grupos funcionais ácidos, em especial grupos carboxílicos, o que facilita o processo de dessorção.

Observou-se forte influência do pH no resultado de remoção de chumbo, visto que para valores acima de pH 6,0 há precipitação do metal na forma de hidróxidos. O tratamento químico favoreceu também a diminuição do pH_{pez} para aproximadamente 4,0.

O tempo mínimo de contato para o equilíbrio de adsorção foi de 6 h e as cinéticas realizadas permitiram concluir que, para uma massa constante de carvão, o aumento da concentração inicial da solução reduz o tempo de contato para o equilíbrio.

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem representou melhor os dados experimentais cinéticos para todas as concentrações estudadas, apresentando bons coeficientes de correlação linear. O estudo cinético permitiu verificar que há uma alta velocidade de adsorção inicial no processo.

Nos ensaios de dessorção, verificou-se que a solução de HCl 0,1M apresentou maior eficiência na dessorção do chumbo do carvão ativado carregado. O tempo mínimo para o equilíbrio de dessorção foi de 3 h, mas a velocidade inicial é rápida, apresentando recuperação de aproximadamente 60% na primeira meia hora. Observou-se também que a capacidade de adsorção do carvão diminuiu aproximadamente 27% entre o primeiro e o terceiro ciclo de reuso, mas a recuperação do metal se manteve constante, em torno de 50% em todos os ciclos.

Os modelos de isotermas de adsorção utilizados se ajustaram bem aos resultados experimentais e, portanto, descrevem com boa precisão o equilíbrio termodinâmico do sistema estudado. Porém, o modelo de Langmuir apresentou maior coeficiente de correlação linear e descreveu melhor o equilíbrio do sistema. As isotermas de adsorção são favoráveis, sendo obtidos altos valores para a capacidade de adsorção.

De forma geral, pode-se concluir que o carvão ativado de ossos bovinos modificado apresentou boa eficiência de remoção do chumbo.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ realizar estudos de adsorção de chumbo em efluentes reais da indústria petroquímica;
- ✓ realizar estudos de adsorção multicomponentes de metais pesados diversos;
- ✓ realizar experimentos de dessorção de chumbo com diferentes concentrações de HCl e diferentes volumes de solução, de modo a garantir uma máxima dessorção do composto estudado;
- ✓ realizar estudos sobre a adsorção em diferentes temperaturas e avaliar parâmetros termodinâmicos como entalpia, energia livre de Gibbs e entropia;
- ✓ realizar estudos sobre modificação química com outros reagentes;
- ✓ realizar um estudo dinâmico contínuo, como adsorção em leito fixo, simulando um processo de tratamento de efluentes industriais.

REFERÊNCIAS

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 8112: Carvão Vegetal – Análise imediata.** Sistema Nacional de Metrologia, Normatização e Qualidade Industrial. 1986.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 8289: Carvão Mineral – Determinação do teor de cinzas.** Sistema Nacional de Metrologia, Normatização e Qualidade Industrial. 1983.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10004: Resíduos sólidos – Classificação.** Sistema Nacional de Metrologia, Normatização e Qualidade Industrial. 2004.

ACHARYA, J. *et al.* **Removal of lead(II) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood by zinc chloride activation.** Chemical Engineering Journal, vol.149, 2009.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.** Rio de Janeiro. 2011.

ARAÚJO, A. L. P. *et al.* **Estudo de Adsorção de Chumbo por Carvão Mineral.** ICTR 2004 – Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável. Florianópolis/SC. 2004.

BANSAL, R. C.; GOYAL, M. **Activated Carbon Adsorption.** Taylor e Francis Group. Boca Raton/Flórida – USA. 2005.

BARROS JÚNIOR, L. M. **Biosorção de metais pesados presentes em águas de produção de campos de petróleo.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). UFRN. Natal/RN. 2001.

BRAILE, P M; CAVALCANTI, Jose Eduardo Wanderley de Albuquerque. **Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais.** 1ª ed. São Paulo, CETESB, 1979.

BOEHM, H. P. **Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons.** Carbon, vol. 32. 1994.

BONECHAR DO BRASIL. **Carvão ativado**. Disponível em: <http://www.bonechar.com.br/carvao_ativado.html>. Acesso em: 08 ago. 2012.

BRUNAUER, S. *et al.* **On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases**. Journal of the American Chemical Society, vol. 62. 1940.

BUENO, C. I. C.; CARVALHO, Wagner Alves. **Remoção de Chumbo(II) em Sistemas Descontínuos por Carvões Ativados com Ácido Fosfórico e com Vapor**. Química Nova, vol. 30, nº 8. 2007.

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente. **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 20 jan. 2012.

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 04 maio. 2012.

CORRÊA, O. L. S. **Petróleo: Noções sobre Exploração, Perfuração, Produção e Microbiologia**. Rio de Janeiro/RJ. Editora Interciência, 2003.

COSTA, J.M. *et al.* **Extração de metais pesados pelo processo de adsorção superficial com carvão ativado**. 46º Congresso Brasileiro de Química. Salvador/BA. 2006. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2006/trabalhos2006/6/506-692-6-T1.htm>>. Acesso em: 04 jul. 2012.

FERNANDES, F. L. Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com ZnCl₂ e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto. Tese (Doutorado em Química). UFPB. João Pessoa/PB, 2008.

FORMIGARI, C. A. **Estudo do processo de adsorção dos íons cobre (II), níquel (II), cádmio (II), chumbo (II) e dos corantes azul de metileno e vermelho congo sobre o xantato de celulose**. Dissertação (Mestrado em Química). UFSC. Florianópolis/SC. 2003.

GEANKOPLIS, C. J. **Procesos de transporte y operaciones unitárias.** 3ª Ed. Companhia Editorial Continental S.A. México. 1998.

GERÇEL, Ö.; GERÇEL, H. F. **Adsorption of lead(II) ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from biomass plant material of *Euphorbia rigida*.** Chemical Engineering Journal, vol. 132. Elsevier, 2007.

GIRALDO, L. MORENO-PIRAJÁN, J. C. **Immersion enthalpy variation of surface-modified mineral activated carbon in lead (II) aqueous solution adsorption: the relation between immersion enthalpy and adsorption capacity.** Eclética Química, vol. 31, nº4. São Paulo/SP. 2006.

GUIMARÃES, I. S. **Oxidação de carvões ativados de endocarpo de coco da baía com soluções de HNO₃ e uma investigação sobre o Método de Boehm.** Dissertação de Mestrado. UFPB. João Pessoa/PB. 2006.

GOLIN, D. M. **Remoção de chumbo de meios líquidos através de adsorção utilizando carvão ativado de origem vegetal de resíduos Vegetais.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). UFPR. Curitiba/PR. 2007.

IMAMOGLU, M. TEKIR, O. **Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks.** International Journal on the Science and Technology of Desalting and Water Purification (Desalination), vol. 228. 2008.

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry. **Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units.** Butterworths. London, 1971.

JORDÃO, C. P.; *et al.* **Adsorção de íons Cu²⁺ em latossolo vermelho-amarelo húmico.** Química Nova, vol. 23. 2000.

KADIRVELU, K. **Removal of Cu(II), Pb(II), and Ni(II) by Adsorption onto Activated Carbon Cloths.** Langmuir Journal. vol. 16, nº 22. 2000.

KLEINÜBING, S. J. SILVA, M. G. C. **Remoção de chumbo em coluna de leito fixo utilizando zeólita natural clinoptilolita.** Ciência & Engenharia. vol.15, nº 2. 2005.

KOBYA, M. *et al.* **Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone.** Bioresource Technology. vol. 96. Elsevier. 2005.

LAGERGREN, S. **Zur theoric der sogenanntn adsorption geloster stoffe.** Kungliga, Svenska Vetenskapsakademiens Handlinga, 24. 1898.

LAUS, R. **Adsorção de Cu(II), Cd(II) E Pb(II) em soluções individuais, binárias e ternárias pela quitosana modificada com epícloridrina/trifosfato.** Tese (Doutorado em Química). UFSC. Florianópolis/SC. 2011.

LAVARDA, F. L. **Estudo do Potencial de Bioissorção dos Íons Cd (II), Cu (II) e Zn(II) pela Macrófita *Eichhornia crassipes*.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). UNIOESTE. Toledo/PR. 2010.

LI, Q.; *et al.* **Lead desorption from modified spent grain.** Transactions of Nonferrous Metals Society of China, vol. 19. Elsevier. 2009.

LI WANG, J. Z.; *et al.* **Adsorption of Pb(II) on activated carbon prepared from *Polygonum orientale* Linn.: Kinetics, isotherms, pH, and ionic strength studies.** Bioresource Technology, vol. 101. Elsevier. 2010.

MACHIDA, M.; *et al.* **Kinetics of adsorption and desorption of Pb(II) in aqueous solution on activated carbon by two-site adsorption model .** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 240. Elsevier. 2004.

MARIANO, J. B. **Impactos Ambientais do Refino de Petróleo.** Dissertação (Mestrado em Ciências em Planejamento Energético). COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro/RJ. 2001.

MARTÍ, F. B.; CONDE, F. L.; JIMENO, S. A.; MÉNDEZ, J. H. **Química analítica cualitativa.** 16ª ed. Madrid: Paraninfo. 1998.

MCCABE, W.L. SMITH, J.C. HARRIOTT, P. **Operaciones Unitarias en Ingeniería Química**. Cuarta Edición. Madri/España. 1998.

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

NETZER, A.; HUGHES, D. E. **Adsorption of copper, lead and cobalt by activated carbon**. Water Research, vol. 18. Elsevier. 1984.

OSSAI, C.I. *et al.* **Industrial Operations and Water Quality: A Case Study of UTU River Pollution by Oil Production Activities**. Society of Petroleum Engineers, 122497. 2009.

PEETERS, J.G.; THEODOULOU, S.L. **Membrane technology: Treating oily wastewater for reuse**. Corrosion, nº 5534. 2005.

PORTAL BRASIL. **Produção de petróleo no Brasil deve atingir 6,1 milhões de barris em 2020**. 2011. Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/noticias/arquivos/2011/06/06/producao-de-petroleo-no-brasil-deve-atingir-6-1-milhoes-de-barris-em-2020>>. Acesso em: 02 maio. 2012.

RAMALHO, A. M. Z. **Estudo de Reatores Eletroquímicos para Remoção de Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fenol e BTEX em Água Produzida**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo). UFRN. Natal/RN, 2008.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J.; **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation**. University of Illinois: Chicago, 2004.

RIBEIRO, M. V. **Uso de carvão de osso bovino na defluoretação de água para uso em abastecimento público**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas). UFMG. Belo Horizonte/MG, 2011.

RODRIGUES, J. B. S. B. **Contributo para o estudo das principais tecnologias de tratamento utilizadas no tratamento de efluentes provenientes da indústria petrolífera**. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente). Universidade Nova de Lisboa. Monte da Caparica, 2008.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes.** New York: J. Wiley, 1984.

SANTANA, D. C. **Extração de metais pesados de efluentes da indústria do petróleo utilizando derivados de óleos vegetais como extratantes.** Tese (Doutorado em Engenharia Química). UFRN. Natal/RN, 2008.

SEADER, J. D; HENLEY, E. J.; ROPER, D. K. **Separation process principles: chemical and biochemical operations.** 3rd ed. New York: J. Wiley. 2011

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. **Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto activated carbon prepared from coconut shell.** Journal of Colloid and Interface Science, vol. 279. Elsevier. 2004.

SCHIMMEL, D. **Adsorção dos corantes reativos azul 5G e azul turquesa QG em carvão ativado comercial.**Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). UNIOESTE. Toledo/PR, 2008.

SLEJKO, F. L.**Adsorption Technology: A Step-by-Step Approach to Process Evaluation and Application.** Marcel Dekker INC, 1985.

TAGLIAFERRO, G. V.; PEREIRA, P. H. F.; RODRIGUES, L. A.; SILVA, M. L. C. P. **Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea.** Química Nova, vol. 34, nº 1. 2011.

TANGJUANK, S. *et al.* **Adsorption of Lead(II) and Cadmium(II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon prepared from cashew nut shells.**World Academy of Science, Engineering and Technology. Ed 52. 2009.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. **Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno.** Química Nova online, vol.24, nº 6,2001.

THOMAS, J. E, *et al.***Fundamentos de Engenharia de Petróleo.** Rio de Janeiro/RJ. Editora Interciência. 2001.

XU, T., LIU, X. **Peanut Shell Activated Carbon: Characterization, Surface Modification and Adsorption of Pb²⁺ from Aqueous Solution.** Chinese Journal of Chemical Engineering, vol. 16, n°3. 2008.

YANG, R. T. **Adsorbents: fundamentals and applications.** John Wiley & Sons Inc. Estados Unidos. 2003.

YIN, C. Y; *et al.* **Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions.** Separation and Purification Technology, vol. 52. Elsevier. 2007.

ZAWANI Z.; LUQMAN C. A.; THOMAS S. Y. C. **Equilibrium, Kinetics and Thermodynamic Studies: Adsorption of Remazol Black 5 on the Palm Kernel Shell Activated Carbon (PKS-AC).** European Journal of Scientific Research, vol.37 n°1. 2009.