

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA**  
**CENTRO TECNOLÓGICO**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM ÁGUA**  
**UTILIZANDO DIVERSOS ADSORVENTES**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof. Dra. Regina de F. P. M. Moreira

**ALMÍRIA DA ROSA BECKHAUSER DE BARROS**  
**FLORIANÓPOLIS / SC**  
**FEVEREIRO – 2001**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**E ENGENHARIA DE ALIMENTOS**  
**CURSO DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM ÁGUA**  
**UTILIZANDO DIVERSOS ADSORVENTES**

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL**  
**DE SANTA CATARINA PARA OBTENÇÃO DO GRAU**  
**DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA**  
**ORIENTADORA: PROF. Dra. REGINA DE F. P. M. MOREIRA**

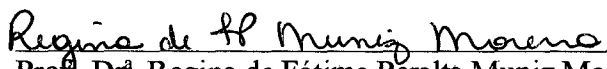
**ALMÍRIA DA ROSA BECKHAUSER DE BARROS**  
**FLORIANÓPOLIS / SC**  
**FEVEREIRO – 2001**

# Remoção de Íons Metálicos em Água Utilizando Diversos Adsorventes

Por

**Almíria da Rosa Beckhauser de Barros**

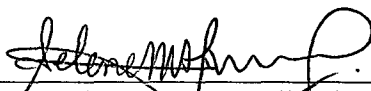
Dissertação julgada para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.



Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira  
Orientadora

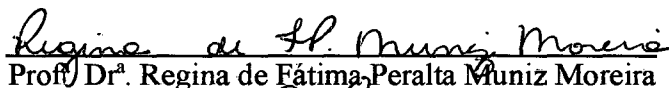


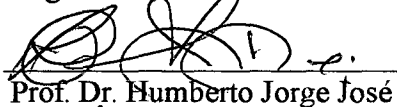
Prof. Dr. Humberto Jorge José  
Co-orientador

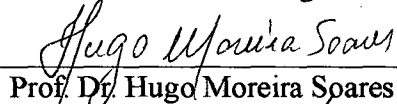


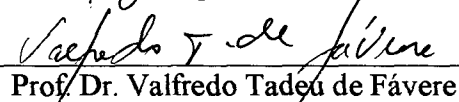
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Selene M. A. Guelli Ulson de Souza  
Coordenadora do CPGENQ

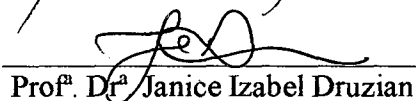
## Banca Examinadora:

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira

  
Prof. Dr. Humberto Jorge José

  
Prof. Dr. Hugo Moreira Soares

  
Prof. Dr. Valfredo Tadeu de Fávère

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Janice Izabel Druzian

**Florianópolis, 23 de Fevereiro de 2001**

## DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Valmor e Érica, que tornaram possível meu estudo e formação profissional

Ao Luiz Ademir, meu esposo, pelo incentivo e apoio durante a realização desse trabalho

Ao meus filhos Fernanda e Luiz Ademir pelo carinho e compreensão

## AGRADECIMENTOS

À Deus pela vida e saúde

À Professora Dra. Regina de Fátima P. M. Moreira, pela orientação segura e eficiente, amizade e apoio na realização deste trabalho.

Ao professor Humberto, co-orientador do curso, pela compreensão e apoio.

Aos professores do curso de Pós-graduação, pelo incentivo e dedicação.

Aos professores Eduardo Gelinski (UNOESC) e Leonel T. Pinto (UFSC) por terem oportunizado o ingresso no curso.

À Meire Cunha e Marilda Schneider pela compreensão e amizade

Ao Prof. Nivaldo Cabral Kuhnen pelo carinho e consideração.

Ao FUNCITEC pelo suporte financeiro.

Ao Edvilson pelo profissionalismo e amizade na secretaria de Pós-graduação de Engenharia Química e Alimentos.

À Vivian e Angelina pela atenção e apoio no laboratório de Desenvolvimento de Processos Tecnológicos.

À Isabel e Patrícia pela amizade e apoio no laboratório de físico-química da Unoesc

À CASAN – Videira e SAMAE – Campos Novos pelo apoio dado quanto ao uso dos laboratórios

## ÍNDICE

<b>Lista de Tabelas</b> .....	<b>IX</b>
<b>Lista de Figuras</b> .....	<b>X</b>
<b>Simbologia</b> .....	<b>XII</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>XIII</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>XIV</b>
<b>1 – INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1. Breve histórico sobre sistemas de tratamento de águas .....	<b>2</b>
<b>2 – OBJETIVOS</b> .....	<b>5</b>
2.1 – OBJETIVO GERAL .....	<b>5</b>
2.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	<b>5</b>
<b>3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>6</b>
3.1 – Considerações sobre metais em água .....	<b>6</b>
3.2 – Características dos metais (ferro, manganês, cromo, cobre e zinco) e descrição de alguns processos de remoção .....	<b>8</b>
3.2.1 – Ferro e Manganês .....	<b>8</b>
3.2.1.1 – Aeração e Filtração .....	<b>12</b>
3.2.1.2 – Aeração, Sedimentação e Filtração .....	<b>12</b>
3.2.1.3 – Aeração, Alcalinização e Filtração .....	<b>13</b>
3.2.1.4 – Coagulação Química, Sedimentação e Filtração .....	<b>13</b>
3.2.1.5 – Permutação Iônica .....	<b>13</b>
3.2.1.6 – Leitos de Contato .....	<b>14</b>
3.2.1.7 – Tratamento pela Cal .....	<b>15</b>

3.2.1.8 – Cloração .....	15
3.2.1.9 – Escolha do Processo de Tratamento. ....	16
3.2.2 – Cromo .....	16
3.2.2.1 – Descrição de alguns processo usados na remoção do cromo hexavalente. ....	17
3.2.2.2 – Descrição de alguns processos usados na remoção do cromo trivalente .....	20
3.2.3 – Cobre .....	21
3.2.3.1 - Outros Métodos de Remoção. ....	24
3.2.4 – Zinco. ....	24
3.2.5 – Considerações Finais. . . . .	26
3.3 – Hidratação de ions e formação de hidroxocomplexos. ....	26
3.4 – Adsorção. ....	29
3.4.1 - Tipos de Adsorção .....	30
3.4.2 - Fatores que Influenciam na Adsorção. ....	30
3.4.3 - Cinética de Adsorção. ....	32
3.4.4 - Termodinâmica de Adsorção. ....	33
3.4.4.1 - Isotermas de Adsorção. ....	33
3.4.5 - Modelos teóricos de Isotermas de Adsorção. ....	34
3.4.5.1 - Modelo de Langmuir. ....	34
3.4.5.2 - Modelo de Freundlich. ....	37
3.4.5.3 – Modelo de BET. ....	39
3.4.6 – Adsorção de Metais em Águas .....	40
3.4.7 – Adsorventes. ....	45
3.4.7.1 – Materiais carbonosos. ....	46
3.4.7.2 - Argilas. ....	52
<b>4 – PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>54</b>
4.1 – Materiais .....	54
4.1.1 – Adsorventes. ....	54
4.1.2 – Reagentes. ....	56

4.2 – Metodologia .....	56
4.2.1 – Ensaios .....	56
4.2.1.1 – Cinética de Adsorção .....	56
4.2.1.2 – Determinação do equilíbrio de adsorção .....	57
<b>5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>58</b>
5.1 – Caracterização dos Adsorventes .....	58
5.2 – Cinética de Adsorção .....	59
5.3 – Termodinâmica de Adsorção .....	62
5.3.1 – Remoção do Ferro .....	63
5.3.2 – Remoção de Manganês .....	66
5.3.3 – Remoção de Cromo .....	68
5.3.4 – Remoção do Cobre .....	74
5.3.5 – Remoção do Zinco .....	77
5.4 – Influência da temperatura .....	80
<b>6.0 - SUGESTÕES .....</b>	<b>82</b>
<b>7.0 – CONCLUSÕES .....</b>	<b>83</b>
<b>8.0 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>84</b>



**LISTA DE TABELAS**

<b>TABELA 3.1</b>	– Relação das Emissões de poluentes metálicos por diversas indústrias. ..	<b>7</b>
<b>TABELA 3.2</b>	– Toxidez de alguns metais pesados para a vida aquática. ....	<b>7</b>
<b>TABELA 3.3</b>	– Valores de pH para remoção de cromo na presença de outros metais. ...	<b>21</b>
<b>TABELA 3.4</b>	– Remoção de cobre com sulfato férrico e cal. ....	<b>23</b>
<b>TABELA 3.5</b>	– Concentração do metal após precipitação em água destilada e água com teor de dureza. ....	<b>26</b>
<b>TABELA 3.6</b>	– Raio iônico de alguns metais. ....	<b>27</b>
<b>TABELA 3.7</b>	– Classificação do tipo de isoterma de acordo com o parâmetro de equilíbrio, RL. ....	<b>36</b>
<b>TABELA 3.8</b>	– Valores dos Parâmetros de Equilíbrio de Langmuir e Freundlich encontrados na literatura para Adsorção de Metais ....	<b>39</b>
<b>TABELA 3.9</b>	– Algumas Características físicas dos adsorventes (conteúdo de carbono 25%, fração d=0,25mm) ....	<b>52</b>
<b>TABELA 4.1</b>	– Concentração dos íons metálicos em locais do meio oeste catarinense ..	<b>56</b>
<b>TABELA 5.1</b>	– Caracterização dos adsorventes. ....	<b>58</b>
<b>TABELA 5.2</b>	– Parâmetros de Langmuir e Freundlich. ....	<b>64</b>
<b>TABELA 5.3</b>	– Parâmetros de Langmuir e Freundlich para a adsorção de Mn <sup>7+</sup> .....	<b>67</b>
<b>TABELA 5.4</b>	– Parâmetros da isoterma de BET para a adsorção de Mn <sup>7+</sup> .....	<b>68</b>
<b>TABELA 5.5</b>	– Parâmetros de Langmuir e Freundlich para a remoção de CrVI, a 25°C..	<b>70</b>
<b>TABELA 5.6</b>	– Razão CrVI/CrIII remanescentes na solução após adsorção à 35°C ....	<b>73</b>
<b>TABELA 5.7</b>	– Razão CrVI/CrIII remanescentes na solução após adsorção à 30°C ....	<b>73</b>
<b>TABELA 5.8</b>	– Parâmetros de Langmuir e Freundlich para a remoção de Cr, a 30°C e 35°C. ....	<b>74</b>
<b>TABELA 5.9</b>	– Parâmetros de Equilíbrio de adsorção de Cu <sup>2+</sup> sobre os diversos adsorventes. ....	<b>76</b>
<b>TABELA 5.10</b>	– Parâmetros de Langmuir e Freundlich para a adsorção de Zn <sup>2+</sup> .....	<b>80</b>
<b>TABELA 5.11</b>	– Entalpia de Adsorção dos Metais sobre diversos adsorventes. ....	<b>81</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 3.1</b> – Efeito do pH e do tempo de reação na conversão de $\text{Cr}^{6+}$ para $\text{Cr}^{3+}$ ...	<b>18</b>
<b>FIGURA 3.2</b> – Solubilidade do hidróxido de cromo em função do pH.....	<b>20</b>
<b>FIGURA 3.3</b> – Estabilidade do ZnO sólido em função do pH.....	<b>28</b>
<b>FIGURA 3.4</b> – Espécies de cobre presentes em solução aquosa em função do pH...	<b>29</b>
<b>FIGURA 3.5</b> – Exemplos de isotermas de adsorção.....	<b>33</b>
<b>FIGURA 3.6</b> – Classificação das Isotermas de Adsorção.....	<b>37</b>
<b>FIGURA 5.1</b> – Cinética de adsorção dos metais: Fe, Cu, Cr, Mn e Zn sobre Argila ativada.....	<b>59</b>
<b>FIGURA 5.2</b> – Cinética de adsorção dos metais: Fe, Cu, Cr, Mn e Zn sobre Argila ativada.....	<b>60</b>
<b>FIGURA 5.3</b> – Cinética de adsorção dos metais: Fe, Cu, Cr, Mn e Zn sobre Carvão ROM.....	<b>60</b>
<b>FIGURA 5.4</b> – Cinética de adsorção dos metais: Fe, Cu, Cr, Mn e Zn sobre Carvão “schungite”.....	<b>61</b>
<b>FIGURA 5.5</b> – Gráfico típico de forma linearizada da equação de Freundlich.....	<b>62</b>
<b>FIGURA 5.6</b> – Isotermas de Adsorção de Ferro sobre diversos Adsorventes a 25°C..	<b>63</b>
<b>FIGURA 5.7</b> – Isotermas de Adsorção de Ferro sobre diversos Adsorventes a 30°C..	<b>63</b>
<b>FIGURA 5.8</b> – Isotermas de Adsorção de Ferro sobre diversos Adsorventes a 35°C..	<b>64</b>
<b>FIGURA 5.9</b> – Adsorção de $\text{Mn}^{7+}$ sobre diversos adsorventes a 25°C.....	<b>66</b>
<b>FIGURA 5.10</b> – Adsorção de $\text{Mn}^{7+}$ sobre diversos adsorventes a 30°C.....	<b>66</b>
<b>FIGURA 5.11</b> – Adsorção de $\text{Mn}^{7+}$ sobre diversos adsorventes a 35°C.....	<b>67</b>
<b>FIGURA 5.12</b> – Adsorção de Cromo (VI) sobre diferentes adsorventes a 25°C.....	<b>69</b>
<b>FIGURA 5.13</b> – Adsorção de Cromo (VI) sobre diferentes adsorventes a 30°C.....	<b>69</b>
<b>FIGURA 5.14</b> – Adsorção de Cromo (VI) sobre diferentes adsorventes a 35°C.....	<b>70</b>
<b>FIGURA 5.15</b> – Adsorção de Cromo Total sobre diferentes adsorventes a 30°C.....	<b>72</b>
<b>FIGURA 5.16</b> – Adsorção de Cromo Total sobre diferentes adsorventes a 35°C.....	<b>72</b>
<b>FIGURA 5.17</b> - Adsorção de Cobre sobre diferentes adsorventes a 25°C.....	<b>75</b>

<b>FIGURA 5.18</b> - Adsorção de Cobre sobre diferentes adsorventes a 30°C. ....	<b>75</b>
<b>FIGURA 5.19</b> - Adsorção de Cobre sobre diferentes adsorventes a 35°C. ....	<b>76</b>
<b>FIGURA 5.20</b> - Adsorção de Zinco sobre diferentes adsorventes a 25°C. ....	<b>78</b>
<b>FIGURA 5.21</b> - Adsorção de Zinco sobre diferentes adsorventes a 30°C. ....	<b>78</b>
<b>FIGURA 5.22</b> - Adsorção de Zinco sobre diferentes adsorventes a 35°C. ....	<b>79</b>

**SIMBOLOGIA**

GAC = Carvão Ativado Granulado

LC<sub>50</sub> = Lethal Concentration 50%

pH = Potencial Hidrogeniônico

$\Delta H$  = Entalpia de Adsorção

Å = Angstrom

q<sub>e</sub> = Quantidade de Íon Metálico Removido no Equilíbrio

C<sub>0</sub> = Concentração Inicial do Íon Metálico na Solução

C ou C<sub>e</sub> = Concentração do Metal Remanescente na Solução, no Equilíbrio

V = Volume da Solução

W = Massa do Adsorvente

K<sub>L</sub> = Constante de Equilíbrio de Langmuir

K<sub>F</sub> = Constante de Equilíbrio de Freundlich

b = Parâmetro de Afinidade de Langmuir

a<sub>ij</sub>, b<sub>ij</sub> = Parâmetros para Isotermas de Freundlich Bicomponente

q<sub>máx</sub> = Quantidade Máxima de Íon Metálico Adsorvido no Equilíbrio

R<sub>L</sub> = Fator de Separação Adimensional

R = Constante Universal dos Gases

x/M = Quantidade de Solute Adsorvido por Unidade de Massa do Adsorvente Formando uma Camada Completa na Superfície

B = Constante Expressiva da energia de Interação com a Superfície

## RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar a capacidade de adsorção de adsorventes de baixo custo como argila ativada montmorilonita, carvão mineral (ROM) e schungite na remoção de íons  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{7+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  em solução aquosa. O cromo e o manganês encontravam-se em solução na forma de ânion  $\text{CrO}_4^{2-}$  e  $\text{MnO}_4^{1-}$ , e os demais íons na forma de cátions.

Os testes de remoção dos íons metálicos em solução foram realizados nas temperaturas de 25°C, 30°C e 35°C, em pH ajustado para 6,0 +/- 0,2, em frascos fechados sob agitação de 125 rpm, utilizando-se soluções modelo contendo esses íons. Todos os testes de adsorção foram também realizados com o carvão ativado comercial (GAC) nas mesmas condições, para comparação dos resultados com os adsorventes de baixo custo. As isotermas de adsorção foram utilizadas segundo a classificação de Brunauer. Os parâmetros de adsorção para as isotermas de Langmuir e Freundlich foram obtidas para os dados experimentais de cada íon metálico utilizado sobre todos os adsorventes. Os parâmetros de BET foram obtidos apenas para os resultados experimentais da adsorção do  $\text{Mn}^{7+}$  sobre os adsorventes: argila ativada montmorilonita, schungite e carvão ativado (GAC).

A constante de equilíbrio de Freundlich ( $K_F$ ), a diferentes temperaturas permitiu calcular a entalpia de adsorção através da equação de Clausius-Clapeyron. Os valores da entalpia de adsorção encontrados indicam adsorção física. Isso indica que a adsorção deve diminuir à medida em que há aumento de temperatura, considerando que o processo é exotérmico. Porém na faixa de temperatura utilizada 25°C a 35°C não observou-se variações significativas na adsorção dos íons metálicos.

A realização desta pesquisa foi motivada pelo interesse e necessidade em solucionar ou minimizar problemas de íons metálicos em águas existentes em determinados locais da região do meio oeste de Santa Catarina.

O carvão mineral (ROM) e o schungite utilizados, apresentam alto teor de cinza e carbono fixo relativamente baixo quando comparados ao carvão comercial (GAC).

O carvão ROM tem em sua composição os elementos Fe, S, Si e Al como elementos majoritários, enquanto o schungite e o carvão ativado comercial (GAC) apresentam o Si como elemento majoritário. A argila ativada montmorilonita apresenta carga negativa na estrutura dos seus finos grãos de minerais silicatos. Possui a maior área superficial e os menores cristais dentre as argilas.

Os resultados mostraram que os adsorventes de baixo custo testados neste trabalho podem substituir o carvão ativado comercial (GAC) cujo custo é bem mais alto. Porém observou-se pelos dados experimentais que a capacidade de adsorção varia de um adsorvente para outro, ao adsorver íon metálico nas mesmas condições. Isto ocorre porque cada adsorvente tem características específicas e que interferem na afinidade entre adsorvente e adsorbato. Daí a importância de conhecer os poluentes que deseja-se remover bem como as características do adsorvente. Em certos casos pode-se utilizar a mistura de dois ou mais adsorventes de baixo custo para obter-se resultados satisfatórios.

Os adsorventes utilizados nestes trabalho apresentaram os seguintes resultados:

- Os íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{7+}$  foram bem adsorvidos sobre os adsorventes exceto pelo carvão mineral (ROM) cujos valores de adsorção foram relativamente baixos.
- O íon  $\text{Cu}^{2+}$  apresentou bons resultados para todos os adsorventes, sendo que a argila ativada montmorilonita apresentou-se mais eficiente.
- O carvão mineral (ROM) apresentou excelentes resultados na remoção do  $\text{Cr}^{6+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  sendo o adsorvente mais indicado para a remoção desses íons em comparação aos demais adsorventes.

O  $\text{Cr}^{6+}$  apresentou dois processos de remoção: adsorção e redução para  $\text{Cr}^{3+}$ .

Através da cinética de adsorção verificou-se que o tempo necessário para alcançar o equilíbrio termodinâmico de adsorção é de apenas 3 horas.

## ABSTRACT

The use of low-cost adsorbents has been investigated as a replacement for current costly methods of removing metals from solution. In this work we study the capacity of adsorption of low-cost adsorbents such as mineral coal, activated clay and schungite, in the removal of iron, manganese, chromium, copper and zinc in aqueous solution. The tests of metals removal were carried out in batch system at temperature in the range 25 to 35°C.

The adsorption parameters to Langmuir and Freundlich models were determined to all adsorbents. The evaluations of Freundlich equilibrium constant,  $K$ , at different temperatures, allowed calculating the enthalpy of adsorption using the Clausius-Clapeyron equation, and indicating physical adsorption.

The experimental results obtained using activated clay commercial activated carbon and schungite showed higher amount of iron and manganese adsorbed than mineral coal. Mineral coal showed excellent results to chromium and zinc removal in aqueous solution when compared with other adsorbents tested in this work.

## 1 – INTRODUÇÃO

A necessidade de preservação do meio ambiente requer métodos cada vez mais eficientes e viáveis na remoção de poluentes (Leme, 1984).

A crescente importância dada à questão ambiental nas relações de comércio internacional, o interesse das empresas em ter um mecanismo eficaz para demonstrar a terceiros sua atuação responsável naquilo que diz respeito ao meio ambiente, têm despertado grande interesse de distintos segmentos produtivos, na quase totalidade dos países membros da ISO, pelas normas ambientais que estão sendo desenvolvidas pela Organização (Barata, 1995).

Em seus primórdios, o setor produtivo considerava a questão ambiental como um fator de incremento de custos. Não lhe imputava a devida importância e limitava-se a adotar as medidas necessárias para não incorrer em multas pelo descumprimento da legislação ambiental.

Com a ocorrência de acidentes ambientais, os setores de maior potencial poluidor ficaram com sua imagem abalada junto à sociedade dos países desenvolvidos e dos países afetados e foram pressionados, a adotar medidas que resultassem em maior controle sobre os potenciais riscos de degradação ambiental. Importante para qualquer negócio é a preservação de sua imagem – principalmente a ambiental – que adquire atualmente crescente importância no mundo.

As normas ISO 14000 é um Instrumento de Homogeneização Mundial dos Critérios Ambientais na Gestão das Empresas. As empresas que se adequarem a esse instrumento terão sua imagem melhorada e benefícios evidentes.

É determinado na Constituição brasileira que a defesa do Meio Ambiente compete a todos os níveis de governo, isto é, do Governo Federal ao municipal. Apesar de ser papel da empresa apresentar soluções para problemas de poluição, todos devem atuar ativamente para minimizar a degradação ambiental e viabilizar a vida presente e futura do planeta.

“Nada é veneno, tudo é veneno: a diferença está na dose”. Theophrastus von Hohenheim – 1493 à 1541, médico holandês (Arana, 1997).

A região do meio oeste de Santa Catarina apresenta vários poços desativados em consequência do teor de ferro e manganês, assim como alguns riachos e



açudes que não se enquadram nos parâmetros estabelecidos pela legislação, por apresentarem concentrações significativas de metais pesados.

Buscou-se nesse trabalho avaliar a viabilidade de aplicação de adsorventes de baixo custo, existentes nas proximidades do meio oeste catarinense, para a remoção de metais em águas.

### **1.1 – Breve histórico sobre sistemas de tratamento de águas**

A água, essência da vida que se encontra no planeta, domina totalmente a composição química de todos os organismos existentes. A vida na Terra começou na água, e, na atualidade, onde quer que exista água líquida, também há vida. Existem organismos unicelulares, cuja existência desenvolve-se nada mais que na água aderida a um grão de areia. Algumas algas somente habitam nas superfícies inferiores das calotas de gelo polar, e certas bactérias toleram a água quase fervente das fontes termais. No deserto, as plantas fazem um rápido ciclo vital completo depois de uma só chuva. Na selva pluvial, a água retida nos orifícios das folhas de uma planta tropical forma um microcosmos no qual nascem, proliferam e morrem inúmeros microorganismos (Arana, 1997).

Além de um “bem de consumo”, a água constitui um “bem natural”, indispensável e insubstituível para a sobrevivência dos organismos terrestres. Isto significa que todo ser vivo tem direito inerente a obtê-la no grau de pureza que seja compatível com suas próprias exigências orgânicas. O homem necessita da água como componente essencial da sua própria existência e como fonte básica de seu alimento, por isso, sempre se preocupou com o problema da obtenção e, conseqüentemente, da qualidade da água destinada ao seu consumo (Branco, 1984).

Também muito cedo, e isto devido ao aumento do consumo pelas comunidades, o homem aprendeu a melhorar a qualidade da água e quando a de origem superficial era turva, alguns povos, como os egípcios e japoneses, procuravam clarificá-la, utilizando-se de filtros domésticos de louça, barro ou arenito. Procuravam clarear a água barrenta sifonando-a de um vaso para outro pela ação da capilaridade de um material poroso (Leme, 1984).

À medida que as aglomerações humanas foram-se tornando mais densas, com formação das cidades, a necessidade de grandes volumes de água passou a constituir

um problema que obrigou os antigos a executarem grandes obras destinadas à captação, transporte e armazenamento deste líquido. Destas obras, muitas ainda existem em ruínas, tendo servido de estudo e exemplo para desenvolvimentos posteriores, dentre elas os antigos tanques de Aden, na Arábia, construídos provavelmente pelos romanos 600 anos depois de Cristo (OPAS/OMS - Organização Pan-Americana de Saúde/Organização Mundial da Saúde, 1999).

De todos os povos antigos, foram os romanos que possuíram o sistema de abastecimento mais completo, porque, após terem-se utilizado da água do rio Tibre, foram obrigados, à medida que aumentava a poluição do rio, a ampliar seu sistema de abastecimento, construindo aquedutos (ainda hoje existentes) através dos quais traziam água de pontos distantes da cidade. Estes aquedutos eram dotados de pequenos tanques nos quais a areia e o cascalho, mais pesados, se depositavam por sedimentação; deles, a água era conduzida para cisternas e fontes públicas, como também para algumas residências particulares (Leme, 1984).

Assim, a captação, o transporte e o armazenamento da água surgiram como consequência do aumento do consumo, resultante do desenvolvimento das comunidades, enquanto que o tratamento, embora incipiente, nasceu da repulsa do homem pelo aspecto estético da água e se desenvolveu em decorrência do crescimento da população. O aumento do consumo criou grandes dificuldades e, no século XII, países como a França tiveram um baixo índice sanitário, em virtude do baixo consumo per capita (Leme, 1984).

O abastecimento de Londres, inicialmente, foi feito com água proveniente de fontes, conduzida através de condutos de chumbo e alvenaria; só em 1582 tendo sido possível a utilização de água do rio Tamisa, graças à instalação da primeira bomba na ponte de Londres e do transporte da água bombeada, através de tubulação, para a cidade (Leme, 1984).

Com a invenção da máquina a vapor foi possível o emprego de equipamento de bombeamento com capacidade e potência adequadas, porém só no século XIX o abastecimento se desenvolveu, com a fabricação de tubos de ferro capazes de suportar maiores pressões. É neste período que se inicia o desenvolvimento em grande escala, com a solução dos problemas de abastecimento se condicionando à topografia e geologia locais, originando-se uma técnica especializada de tratamento, que se aplica de modo semelhante em países onde a água bruta apresenta qualidades físicas semelhantes (Leme, 1984).

Assim, na Inglaterra, o esforço se conduz no sentido de armazenar água de pequenos rios existentes com o objetivo de garantir consumo durante a estiagem, enquanto que na Alemanha, em decorrência da poluição crescente dos rios, grandes somas de recursos são empregadas para a purificação da água, e na França e na Áustria o esforço se concentra na construção de centenas de milhas de aquedutos para transportar água obtida de fontes localizadas nas montanhas (OPAS/OMS - Organização Pan-Americana de Saúde/Organização Mundial da Saúde, 1999).

As duas técnicas, captação-transporte e tratamento não se desenvolveram no mesmo ritmo. Inicialmente, foi a captação-transporte que se desenvolveu, mantendo-se durante muito tempo o tratamento na linha clássica, constituída de sedimentação-filtração, somente sofrendo grande impulso a partir de 1908, com o emprego de substâncias desinfetantes como o hipoclorito de cálcio, para a desinfecção da água (OPAS/OMS - Organização Pan-Americana de Saúde/Organização Mundial da Saúde, 1999).

Atualmente, outras técnicas de purificação estão sendo aplicadas com a utilização de tipos mais eficientes de floculadores, decantadores e filtros que permitem um aumento qualitativo e quantitativo da eficiência do tratamento, contribuindo para reduzir o custo da água purificada.

Segundo BRASIL, Portaria 1469 do Ministério da Saúde, (2000) entende-se como água potável aquela que não contém germens patogênicos, não possui substâncias químicas tóxicas e é dotada de aspecto físico agradável, sem cor, cheiro ou sabor, cristalina e sem turbidez. As condições de potabilidade estão fixadas nos padrões estabelecidos pelas autoridades encarregadas da defesa da saúde pública, atualmente, Portaria Portaria acima citada.

A ação dissolvente da água desagrega continuamente as diferentes rochas por onde passam e transporta grande quantidade de materiais em suspensão.

Também ao transitar pela superfície da terra, a água dissolve e arrasta toda a sorte de impurezas constituídas de materiais orgânicos, microrganismos e seres de maiores dimensões.

São estas águas os veículos mais importantes de transporte de organismos patogênicos, principalmente quando recebem despejos de esgotos sanitários ou industriais.

## **2 – OBJETIVOS**

### **2.1 – OBJETIVO GERAL**

O objetivo desse trabalho foi avaliar a eficiência de adsorventes de baixo custo (argila ativada, carvão mineral (ROM) e “schungite”, na remoção de íons metálicos em águas em determinadas condições de temperatura, e comparar os resultados com o carvão ativado GAC, nas mesmas condições de temperatura.

### **2.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Analisar fatores que influenciam no processo de adsorção tais como: temperatura, área superficial e porosidade.
- Determinar os parâmetros de adsorção destes íons pelo adsorvente
- Caracterizar os adsorventes utilizados neste trabalho através de várias análises: porosidade, área superficial, acidez, análise imediata dos adsorventes carbonosos e composição química semiquantitativa da matéria inorgânica.
- Obter as isotermas de equilíbrio para a adsorção dos íons metálicos:  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{7+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ , Cr total,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , a partir dos dados experimentais.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Águas representam sistemas complexos nos quais aparecem os mais diferentes efeitos isolados. Estes devem ser abrangidos ou avaliados através da análise por si só ou como resultantes. Para as águas é válido de forma especial a frase de Aristóteles: “O todo é mais do que a soma de suas partes”. Efeitos de ação recíproca e significativa, muitas vezes têm maior importância do que a grandeza absoluta de uma substância isolada. Também a dissimulação de substâncias, possível em determinadas condições, não deve ser menosprezada (Parey, 1999).

#### **3.1 – Considerações sobre íons metálicos em água**

O conhecimento do efeito de substâncias encontradas na água tem grande importância nos casos de poluição hídrica. Alguns metais em concentrações baixas, são essenciais para o metabolismo de microorganismos, plantas, animais e do homem. Absorvidos em concentrações maiores, os mesmos elementos podem ter efeitos extremamente nocivos (Parey, 1999).

A bioacumulação de metais a partir de sedimentos, por organismos aquáticos e sua entrada na cadeia alimentar, representa um perigo potencial. Em organismos vegetais e animais, os metais muitas vezes são componentes importantes de enzimas e de outros compostos orgânicos (Parey, 1999).

Os metais pesados afetam seriamente a vida na terra, são aqueles que normalmente possuem um número atômico de 22 a 92, distribuídos entre os grupos de 3 a 7 da tabela periódica. Estes tendem a se acumular no sedimento, onde, dependendo das condições físicas e químicas, podem formar substâncias, mudar de forma ou ser translocados através dos diversos elos da cadeia alimentar (Arana, 1997).

Os metais pesados são introduzidos na água como dejetos de atividades industriais, conforme Tabela 3.1.

**TABELA 3.1 - Relação das Emissões de poluentes metálicos por diversas indústrias**

RAMO INDUSTRIAL	METAL PESADO							
	Cádmio	Cromo	Cobre	Mercúrio	Chumbo	Níquel	Estanho	Zinco
Papel		X	X	X	X	X		X
Petroquímica	X	X		X	X		X	X
Indústria de cloro e KOH	X	X		X	X		X	X
Fertilizantes	X	X	X	X	X	X		X
Refinarias de petróleo	X	X	X		X	X		X
Usinas siderúrgicas	X	X	X	X	X	X	X	X
Indústria de metais não-ferrosos	X	X	X	X			X	
Veículos automotores e aviões	X	X	X	X	X		X	
Vidro cerâmica e cimento	X							
Indústria têxtil	X							
Cortumes		X						
Usinas termoeletricas	X						X	

(Silveira & Santa Anna, 1990).

A Tabela 3.2 mostra a toxidez que certos metais tem sobre espécies de peixes marinhos e de água doce. Segundo Boyd (1990), nos peixes, os metais, tais como chumbo, zinco, cobre, mercúrio, prata, níquel e cádmio, têm como efeito precipitar e tornar compacta a mucosa que cobre as brânquias, impedindo desta maneira o intercâmbio gasoso.

**TABELA 3.2 - Toxidez de alguns metais pesados para a vida aquática**

METAL	LC <sub>50</sub> (96h)(µg/litro)	Nível de Segurança (µg/litro)
Cádmio	80 – 420	10,0
Cromo	2.000 – 20.000	100,0
Cobre	300 – 1.000	25,0
Chumbo	1.000 – 40.000	100,0
Mercúrio	10 – 40	0,1
Zinco	1.000 – 10.000	100,0

(Boyd, 1990).

OBS: LC<sub>50</sub> (Lethal Concentration 50%) – Termo que denota a concentração em que uma substância é capaz de matar 50% de uma população de organismos submetidos a provas de toxicidade experimental.

Peixes alimentados com vermes tubicídeos contaminados apresentaram concentrações crescentes em períodos definidos de alimentação para o cromo, cobre, manganês, ferro, chumbo e zinco, com teores significativos. O chumbo foi que se

apresentou com maior capacidade de retenção em menor espaço de tempo, mas com o crescimento dos organismos, os teores permaneceram constantes até chegar a decair nos exemplares de maior idade, provavelmente por estes apresentarem uma excreção muito mais eficiente (Pádua, 1992).

Para o caso do camarão marinho *Pnaeus brasiliensis*, determinaram que os pré-adultos (8,27 g), quando exposto durante 96 horas a uma concentração de 10 mg Zn/L, sofrem uma inibição na excreção de amônia. Os cortes histológicos realizados no hepatopâncreas dos indivíduos intoxicados com zinco mostraram células fibrilares, absortivas e secretoras notoriamente alteradas. A consequência mais notável de uma concentração subletal do zinco seria a acumulação de amônia endógena nos tecidos, fato que ocasiona um sério desbalanço na homeostase do animal (Moraes *et al.*, 1993).

A presença de ferro e manganês em águas superficiais é devida à interações da água com o solo, enquanto que, em muitos casos, metais como o níquel, o zinco, o cromo, o mercúrio o cádmio, o cobre, o estanho, o chumbo, surgem de despejos industriais e atividades agrícolas.

A poluição de tipo industrial deve ser, dentro do possível, detectada antes da implantação do empreendimento de aquicultura. Como regra, nunca se deve subestimar o potencial poluente de qualquer indústria, por mais inofensiva que esta possa aparentar.

### **3.2 – Características dos metais (ferro, manganês, cromo, cobre e zinco) e descrição de alguns processos de remoção**

#### **3.2.1 - Ferro e Manganês**

O ferro e manganês são constituintes naturais do solo e das rochas. Ferro, um dos elementos mais abundantes, é encontrado com muito mais frequência que o manganês. O ferro se encontra nos minerais de silicatos das rochas ígneas, sob a forma de diversos óxidos, tais como, a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e a limonita ( $\text{Fe}_2\text{O}_4$ ). Os minerais sulfurados e carbonatados também são fontes importantes de ferro, tais como a pirita ( $\text{FeS}_2$ ) e a siderita ( $\text{FeCO}_3$ ).

O manganês se encontra em maiores proporções nas rochas metamórficas e sedimentares, e os dióxidos de manganês, tais como a manganita ( $\text{MnO}_2$ ) e

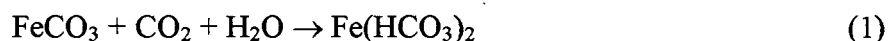
a pirolusita ( $\text{MnO}_2$ ), se acumulam nos solos à medida que os constituintes mais solúveis se separam por lixiviação. (Benefield *et al.*, 1982).

O ferro é o elemento central da hemoglobina e sua função é transportar e estocar o oxigênio em animais considerados grandes. O transporte é feito através da hemoglobina e mioglobina, onde ocorre a respiração, sendo que o oxigênio completa o único ponto de coordenação do  $\text{Fe}^{2+}$  da estrutura cíclica. Na alimentação, a tendência é o uso de sais de ferro<sup>2+</sup>, porém, na corrente sanguínea o cátion é oxidado a ferro<sup>3+</sup> e transportado pela proteína transferrina, que inclui oxigênios fenolatos da tirosina, provocando a cor púrpura. Neste processo ferro é estocado no corpo como  $\text{FeO(OH)}$ , cuja composição pode ser vista como a mesma do ferrugem (Parey, 1999).

O ferro é encontrado em algumas águas naturais sob as seguintes formas:

- a) Bicarbonato ferroso,  $\text{Fe(HCO}_3)_2$
- b) Hidróxido férrico,  $\text{Fe(OH)}_3$
- c) Sulfato ferroso,  $\text{FeSO}_4$ .

O ferro solúvel está associado a bicarbonatos e cloretos (Di Bernardo, 1992). O bicarbonato e o sulfato encontram-se em solução, produzindo, por dissociação, os íons ferrosos; o hidróxido acha-se em suspensão coloidal. Nos lençóis subterrâneos, o ferro provém dos solos e dos minerais com os quais a água entra em contato; esta ação de dissolução é favorecida pelo dióxido de carbono, tal como se verifica em relação à siderita (carbonato ferroso) que, na água pura, é insolúvel:



Em presença de oxigênio, o ferro se apresenta sob forma férrica, insolúvel, mesmo quando a concentração de  $\text{CO}_2$  é elevada. De uma maneira geral, a existência de ferro dissolvido pressupõe baixo teor de oxigênio (em pH igual a 7, meio miligrama por litro de  $\text{O}_2$  é suficiente para precipitar os íons ferrosos) e concentração elevada de dióxido de carbono, condições que ocorrem freqüentemente em águas subterrâneas. A anaerobiose que se verifica em pântanos ou nas partes mais profundas de lagos e represas determina igualmente a redução dos compostos férricos insolúveis às formas ferrosas solúveis (Sampaio, 1995).



O manganês é encontrado nas águas naturais com muito menor frequência que o ferro e a forma sob a qual se apresenta usualmente é a de bicarbonato manganoso. No subsolo, o manganês existe principalmente como dióxido insolúvel,  $MnO_2$  (minério denominado pirolusita) mesmo em presença de dióxido de carbono, contudo, sob condições anaeróbias ele é reduzido da valência 4 à valência 2 (Lima, 1996).

O hidróxido mangânico, insolúvel, não se forma geralmente em águas naturais, pois a oxidação e precipitação de hidróxido manganoso somente se realiza em águas de pH superior a 8, o que não ocorre frequentemente (Lima, 1996).

Em alguns casos, o ferro e o manganês ocorrem conjuntamente, porém pode também acontecer que o manganês se apresente em águas praticamente livres do ferro (Sampaio, 1995).

Geralmente as águas subterrâneas ferruginosas apresentam-se cristalinas logo após serem captadas, porém ao fim de algum tempo de exposição ao ar (de 10 minutos a algumas horas, sendo este período tanto mais curto quanto mais elevado o pH) elas se tornam a princípio leitosas e em seguida amareladas, em virtude de reações de oxidação. Os compostos do manganês não se precipitam tão facilmente em consequência da aeração, sendo necessário que o pH da água seja elevado a 9,5 ou 10 para que surja um precipitado a princípio de aparência leitosa e em seguida de cor castanha escura ou quase negra (Lima, 1996).

Contudo, nas águas ricas em matéria orgânica, a exposição ao ar não produz os efeitos acima descritos, supondo alguns autores que isto se deva a estar o ferro ligado a moléculas orgânicas. Outra explicação aceita é que tal ocorre porque certas substâncias orgânicas coloidais, tais como o ácido húmico, inibem a floculação dos íons de ferro existentes na água. Uma ligeira correção do pH pode provocar a floculação desses íons, após aeração (Knocke, *et al.*, 1991).

Alguns estudos demonstraram que a velocidade de oxidação dos sais ferrosos cresce proporcionalmente à concentração de oxigênio e à de íons ferrosos, porém decresce na razão do quadrado da concentração dos íons de hidrogênio (Singer & Little, 1975).

O hidróxido férrico insolúvel formado pela oxidação dos compostos ferrosos pode apresentar-se como precipitado floculoso ou pode permanecer sob forma coloidal. A carga elétrica das partículas coloidais é positiva na região do pH inferior a 6,5; e negativa na região do pH superior a 8,0 (Sampaio, 1995).

Sempre que o ferro se encontra na água em concentração superior a 0,3 mg/L; ou quando a manganês se apresenta com teor excedente de 0,1 mg/L; ou ainda, quando o ferro e o manganês, conjuntamente, somam mais que 0,3mg/L, apresentam-se os seguintes transtornos aos usuários da água:

- a) manchas na louça sanitária;
- b) gosto metálico adstringente (quando a concentração é superior a 0,5mg/L);
- c) Perturbações em processos industriais (lavanderias, curtumes, fábricas de bebida e de papel);
- d) desenvolvimento de bactérias dos gêneros *Crenothrix*, *Leptothrix* e outras, no interior das canalizações distribuidoras; a morte e decomposição posterior desses organismos dão origem a odores e sabores desagradáveis (as bactérias *Crenothrix* surgem normalmente quando a concentração de ferro excede a 0,2mg/L) (Lima, 1996).

No entanto, do ponto de vista sanitário e nas concentrações normalmente encontradas, não são conhecidos efeitos adversos à saúde. O corpo humano requer nutricionalmente de 1 a 2 mg/L de ferro, sempre que a absorção for normal (Batalha & Parlato, 1977).

O processo mais efetivo para remoção de compostos de ferro e manganês solúveis é o da oxidação. O uso de oxidantes como cloro livre, ou ozônio auxiliam na remoção de metais (Di Bernardo, 1992). A oxidação pode, ser realizada por processo de aeração, cloração ou com permanganato de potássio (Knocke *et al.*, 1991). No caso do manganês, tem sido necessário um pH superior a 8,0 quando o cloro livre é utilizado, enquanto que, com o ozônio, há indícios de que, com pH na faixa de 6,5 a 7,5 é possível formar o precipitado  $MnO_2$ , sem afetar a coagulação com sulfato de alumínio ou cloreto férrico (Di Bernardo, 1992).

O tratamento para remoção de ferro geralmente envolve: oxidação pelo ar, cloro ou ozônio seguida por filtração; precipitação química seguida por filtração, ou ainda troca iônica. A capacidade da instalação de tratamento, o pH da água e a presença de outros contaminantes determinam qual é o processo mais econômico para cada caso (Liptak, 1974).

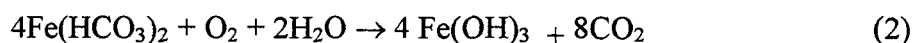
A precipitação química é geralmente eficiente se o ferro está presente na forma de humatos férricos. Acima de pH 9,6 a maior parte do ferro é removida como hidróxido férrico hidrogênio (Singer & Little, 1975).

A troca iônica pode ser utilizada para remoção de sais ferrosos através de zeólitos de sódio. Nessa operação, o oxigênio deve ser excluído para prevenir a oxidação de óxido de ferro, que podem formar precipitados e colmatar a coluna de troca iônica. A menor concentração de ferro que se pode obter através da precipitação com cal ou soda é de 1,0 mg/L. Já com processos mais avançados disponíveis atualmente, pode-se atingir concentrações na ordem de 0,03 mg/L (Curry & Reynolds, 1983).

A seguir, são discutidos cada um dos métodos empregados para a remoção de ferro e manganês das águas.

### 3.2.1.1 – Aeração e Filtração

Este processo é o mais simples e o mais indicado para o tratamento de águas alcalinas (pH de 7 a 8,3) que contém ferro, porém não manganês, e cujo teor de matéria orgânica é baixo. Pela aeração, o bicarbonato ferroso precipita como hidróxido férrico, que é eliminado na filtração subsequente. A reação envolvida é a seguinte:



A aeração é realizada em aerador de bandejas com leito do coque quando a concentração de CO<sub>2</sub>, na água, é inferior a 40 mg/L; sendo o teor deste gás mais elevado, é melhor empregar a aeração por meio de exaustão; e finalmente, quando não se encontra presente CO<sub>2</sub> livre, pode ser utilizado um aerador sob pressão ou ar insuflado na canalização que conduz a água ao filtro (Lima, 1996).

Os filtros empregados usualmente após a aeração das águas ferruginosas são do tipo rápido, de pressão ou abertos, com velocidade de filtração de 90 a 180m por dia.

### 3.2.1.2 – Aeração, Sedimentação e Filtração

Este esquema de tratamento deve ser preferido ao anterior sempre que a concentração de ferro na água exceder de 10mg/L, pois, sem o auxílio da sedimentação, a

excessiva carga de flocos de hidróxido férrico levada ao filtro determinaria sua rápida colmatagem, exigindo freqüentes lavagens. O tempo de retenção nas unidades de sedimentação varia geralmente de 1 a 2 horas (Lima, 1996).

### **3.2.1.3 – Aeração, Alcalinização e Filtração**

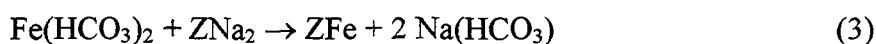
É o tratamento recomendado quando a água apresenta baixo pH, condição sob a qual a precipitação dos compostos ferrosos é muito lenta, e a dos compostos manganosos não se realiza. Se a concentração de ferro e manganês é elevada, a sedimentação deve ser também incluída no processo (Lima, 1996).

### **3.2.1.4 – Coagulação Química, Sedimentação e Filtração**

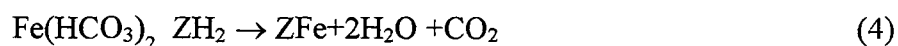
Existem casos em que a floculação do hidróxido férrico ou dos íons férricos é inibida pela ação de outras substâncias presentes na água. Nestas condições, o tratamento de escolha consiste na coagulação química, empregando-se o sulfato de alumínio ou o sulfato férrico. Se na água bruta existem compostos ferrosos, além do hidróxido férrico coloidal e dos íons Fe, a aeração prévia é necessária. Com esse tratamento podem obter-se efluentes com teores de ferro tão baixos quanto 0,05mg/L; o manganês, porém, não é eliminado senão quando a floculação se realiza a um pH superior a 8,3 (Lima, 1996).

### **3.2.1.5 – Permutação Iônica**

O ferro e o manganês podem ser removidas, simultaneamente com o cálcio e o magnésio das águas duras, em permutadores de cátions, dos tipos de sódio ou de hidrogênio. No caso das zeólitas de sódio, a reação é a seguinte:



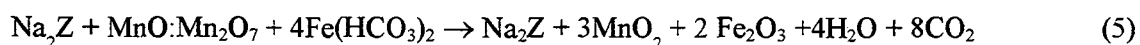
Com o permutador de hidrogênio tem-se:



O processo é indicado sempre que o ferro e o manganês se encontram em águas duras; neste caso, a água não deve ser previamente aerada, pois a ação do permutador se realiza sobre o ferro e o manganês em solução. O precipitado que se formaria com a aeração envolveria rapidamente os grãos do permutador, reduzindo ou anulando a sua atividade (Sampaio, 1995).

### 3.2.1.6 – Leitos de Contato

O processo consiste em fazer passar a água em leito de contato constituído de grãos de zeólito de sódio impregnados de óxido de manganês (MnO, Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). O ferro (ou o manganês) em presença de oxigênio e sob a ação catalítica da película de manganês que recobre os grãos de zeólito, é convertido em compostos férricos (ou mangânicos) insolúveis que são retidos no próprio leito de contato e lavado diariamente por inversão de corrente. A reação envolvida é a seguinte:



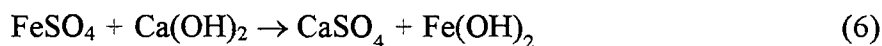
A regeneração do leito é realizada com uma solução de permanganato de potássio; uma a duas regenerações por semana são geralmente necessárias.

Os grãos do leito de contato têm diâmetro de 0,3 a 1,2mm e a capacidade de remoção, entre duas regenerações, é de 1.460 gramas de Fe ou Mn por m<sup>3</sup>; o consumo de permanganato é de 2.900 gramas por m<sup>3</sup> de leito em cada ciclo de tratamento. A velocidade da filtração é de 180m por dia e a de lavagem, 5,5 L/s.m<sup>2</sup>, no mínimo e a espessura da leito filtrante é de 1,2 a 1,5m (Lima, 1996).

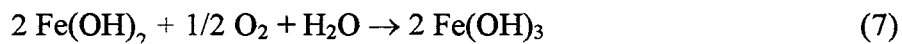
O emprego dos leitos de contato é recomendado quando o teor de ferro ou manganês é inferior a 2 mg/L não sendo a água rica em matéria orgânica.

### 3.2.1.7 – Tratamento pela Cal

Neste caso, o hidróxido de cálcio reage com o sulfato ferroso de acordo com a equação:



O hidróxido ferroso se oxida, com precipitação de hidróxido férrico:



Desta forma, o tratamento pela cal é indicado quando o ferro se encontra na água como sulfato ferroso; existindo ao mesmo tempo o bicarbonato ferroso, a aeração preliminar é necessária. Nas reações acima (6 e 7) 1 miligrama de ferro correspondem 1,32 mg de hidróxido de cálcio e 0,14mg de oxigênio (Lima, 1996).

### 3.2.1.8 – Cloração

O cloro e os hipocloritos são agentes oxidantes e podem ser empregados para transformar os compostos ferrosos em compostos férricos insolúveis. Teoricamente necessita-se de um miligrama de cloro para oxidar 1,6 mg de ferro ferroso; na prática, quantidades um pouco maiores são necessárias (Lima, 1996).

### 3.2.1.9 – Escolha do Processo de Tratamento

As indicações fornecidas nos parágrafos anteriores servem como primeira orientação na escolha do processo de tratamento a se adotar em um caso particular sob estudo, entretanto, a recomendação unânime das autoridades é a de que não se deve projetar em definitivo uma instalação de deferrização ou demanganização sem que antes se realizem experiências, em laboratório ou em unidades - piloto, mediante as quais se comprovem a eficiência e a vantagem dos processos preliminarmente selecionados (Curry & Reynolds, 1983).

### 3.2.2 - Cromo

O cromo é um metal presente em águas naturais na sua forma tri ou hexavalente como sal dissolvido ou como sólido não dissolvido em suspensão.

Tendo uma participação de 0,02% na crosta terrestre superior, o cromo faz parte dos elementos mais freqüentes. Na natureza encontra-se quase exclusivamente na forma combinada. O mineral mais freqüente é o cromito, minério de ferro e cromo ( $\text{FeO Cr}_2\text{O}_3$ ). A água do mar contém, em média, 0,5  $\mu\text{g/L}$  de Cr total. O cromo é utilizado para a produção de aços crômicos, ligas de cromo e aços não corrosivos. Óxidos de cromo(VI), dicromatos e cromatos são agentes de oxidação importantes, e sais de cromo(II) são utilizados como agentes de redução na química orgânica preparativa (Pettine *et al.*, 1998).

O cromo e os seus compostos chegam às águas principalmente através de lançamentos de efluentes industriais. Os maiores geradores de efluentes contaminados por cromo são as indústrias de couro e empresas galvânicas.

Cromo(III) apresenta-se primariamente como cátion e como hidróxido de difícil dissolução. Cromo(VI) encontra-se na forma de  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ , de  $\text{HCrO}_4^-$  e dicromato  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . A concentração de cromo em rios e lagos situa-se na faixa de 1 a 10  $\mu\text{g/L}$ . Organismos aquáticos inferiores podem ser prejudicados por concentrações de cromo acima de 0,1 mg/L, enquanto o crescimento de algas já está sendo inibido no âmbito de concentrações de cromo entre 0,03 e 0,32 mg/L. O cromo(III) é essencial para o homem, visto que desempenha um papel importante como fator de tolerância à glicose no metabolismo de ácidos-graxos e de açúcares. Além disso é conferido ao cromo(III) um

efeito anti-arterioesclerótico e uma função estabilizadora para os ácidos ribonucléicos. Uma deficiência de cromo(III) pode até contribuir para o desenvolvimento de diabetes mellitus. Os compostos de cromo hexavalentes são cerca de 100 vezes mais tóxicos do que os trivalentes. O cromo(VI) é absorvido mais facilmente e pode ser distribuído, através do circuito sanguíneo, no organismo inteiro. Compostos de cromo(III), ingeridos oralmente, quase não são absorvidos por causa da sua baixa solubilidade e, portanto, são poucos tóxicos. A ingestão oral de compostos de cromo(VI), por outro lado pode levar a vômitos com sangue, diarreias, lesões do fígado e dos rins, efeitos neurotóxicos ou, na pior hipótese, até à insuficiência cardíaca. A inalação de poeiras contendo cromo pode causar câncer dos pulmões. Compostos de cromo hexavalentes têm efeito corrosivo na pele e nas mucosas e provocam abscessos (Parey, 1999).

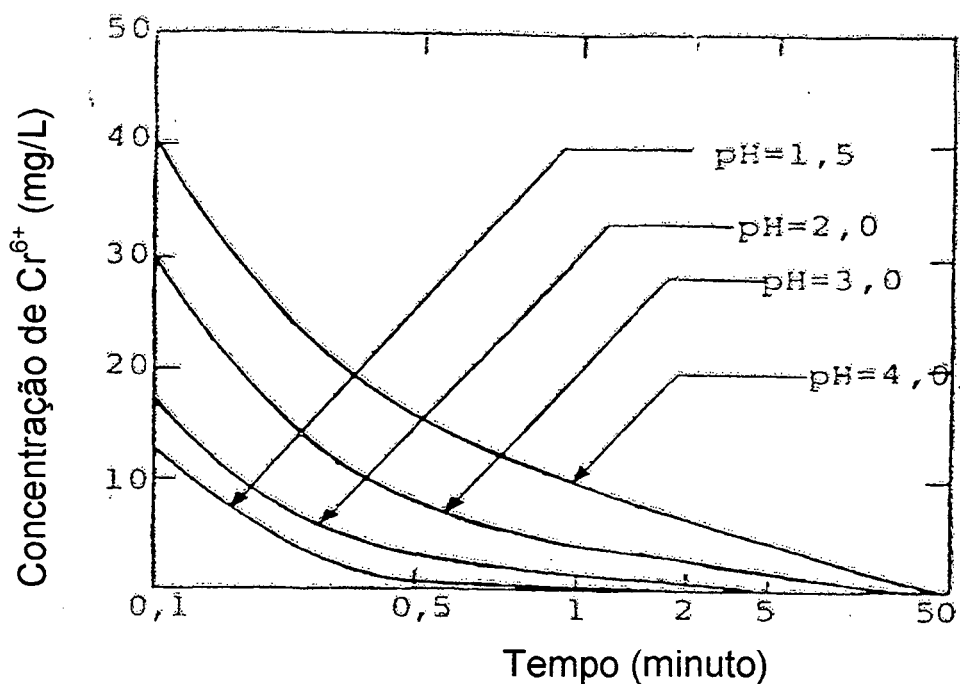
### **3.2.2.1 – Descrição de alguns processos usados na remoção do cromo hexavalente**

#### **a) Tratamento por redução e precipitação**

A redução do cromo hexavalente para a forma trivalente e a subsequente precipitação do ion trivalente é um método comum de tratamento. Os métodos de redução variam para cada caso em particular. Os agentes redutores mais comuns são: dióxido de enxofre, bissulfito de sódio, metabissulfito de sódio e sulfato ferroso. A técnica de tratamento utilizada na redução é o abaixamento do pH para um valor igual ou inferior a 3,0 com ácido sulfúrico, e conversão do cromo hexavalente para forma trivalente com um agente redutor adequado. O cromo trivalente, é então, precipitado, geralmente, na forma de hidróxido, utilizando-se um álcali qualquer.

A Figura 3.1 mostra o efeito do pH e do tempo de reação na conversão do cromo hexavalente para forma trivalente, e indica que quanto mais baixo o pH, mais rapidamente ocorre a redução de CrVI para CrIII.





**FIGURA 3.1 – Efeito do pH e do tempo de reação na conversão de  $\text{Cr}^{6+}$  para  $\text{Cr}^{3+}$ .**  
(Chanon, 1963).

O dióxido de enxofre é apontado como sendo o redutor mais utilizado no tratamento dos despejos contendo cromo devido principalmente ao custo relativamente pequeno. Neste caso, não é requerida a adição de ácido sulfúrico, devido este possuir acidez suficiente para completar a reação.

#### **b) Troca iônica**

O cromo na forma hexavalente pode ser recuperado através da troca iônica para reuso como uma solução rica em cromatos.

Resinas trocadoras de cátions podem ser aplicadas para remoção de cromo trivalente, e resinas trocadoras de ânions, para remoção de cromatos e dicromatos. Quando ocorre a exaustão da resina, esta é regenerada (geralmente com hidróxido de sódio), e o cromato de sódio formado é então eluído da resina.

Nos sistemas de tratamento por troca iônica o pH é um fator crítico. Em despejos em que o pH é inferior a 4,0 a força oxidante do ácido crômico começa a atacar a resina. Em pH superior a 6,0 a razão dicromato aumenta. Muitas resinas trocadoras de ânions são menos seletivas para o dicromato, e por isso podem ocorrer perdas de cromo (Schneider & Rubio, 1995).

### c) Redução eletroquímica.

A redução de cromo hexavalente para a forma trivalente tem sido aplicada com êxito, num processo eletroquímico de tratamento denominado cementação.

O despejo a ser tratado passa através de uma câmara eletrolítica contendo eletrodos de ferro. Uma corrente contínua passa pelos eletrodos e o ânodo se corrói de acordo com a seguinte reação:



O ferro ferrosos formado, e também o ferro elementar, reduz o cromo hexavalente contido no meio a cromo trivalente. A reação requer condições ácidas e é dessa forma dependente do pH (Schneider & Rubio, 1995).

### d) Remoção com carvão ativado

Huang (1978) investigaram a remoção de cromo hexavalente, de soluções diluídas, pelo processo de adsorção com carvão ativado. Dois mecanismos de remoção foram observados: as espécies de cromo hexavalente eram removidas por adsorção na superfície interna do carvão e/ou através da redução para a forma trivalente na superfície externa do carvão. Verificaram ainda, em reatores descontínuos, que a remoção do cromo hexavalente dependia da concentração de  $\text{Cr}^{6+}$ , pH, dosagem do carvão ativado e velocidade de agitação da mistura.

O carvão ativado granulado é apontado como o melhor adsorvente, devido a possibilidade de regeneração e reuso, apesar do seu custo ser maior; enquanto que o carvão em pó é difícil de se reter, necessitando quase sempre ser removido do efluente por filtração ou coagulação (Lanouette, 1997).

### 3.2.2.2 – Descrição de alguns processos usados na remoção do cromo trivalente.

O cromo trivalente pode ser removido como um hidróxido insolúvel  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , pela precipitação ou pode ser recuperado através da troca iônica. O alto custo do cromo como material mostra que a troca iônica deve ser, seriamente considerada como processo de tratamento das águas residuais. Contudo, atualmente, a precipitação do hidróxido crômico e destino adequado do lodo remanescente tem sido mais comum.

#### a) Precipitação

O cromo trivalente pode ser removido através da precipitação como hidróxido crômico, com hidróxido de sódio ou hidróxido de cálcio. O lodo formado pode ter vários destinos finais, como por exemplo, disposição em fendas rochosas do terreno, tendo-se o cuidado de evitar a contaminação do lençol freático.

O processo de precipitação do cromo é mais efetivo em pH 8,5 – 9,5, devido à baixa solubilidade do hidróxido crômico nesta ordem de pH. A Figura 3.2 mostra a curva de solubilidade do hidróxido de cromo em função do pH.

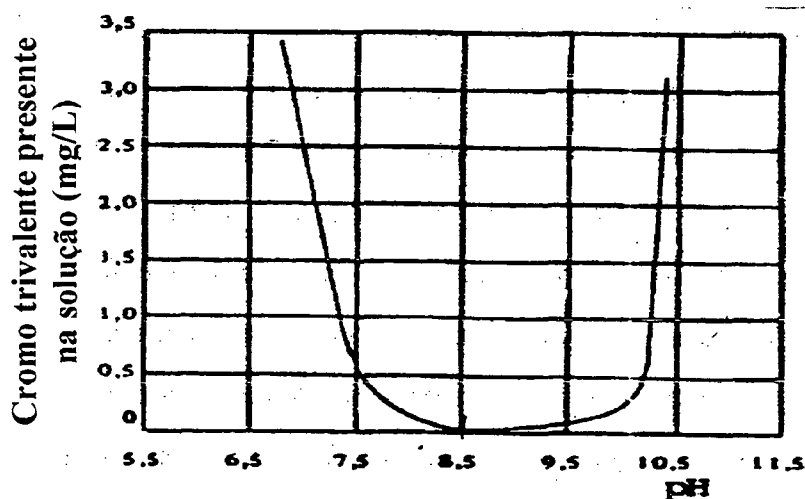


FIGURA 3.2 – Solubilidade do hidróxido de cromo em função do pH (Curry & Reynolds, 1983).

Segundo Soria & Chavarria (1978), obtêm-se uma melhor precipitação do cromo com cal (hidróxido de cálcio) do que quando emprega-se soda. O caráter anfótero do cromo tem repercussões desfavoráveis em pH acima de 8,5. Empregando-se carbonato de sódio ocorre a formação de complexos carbonatados facilmente solúveis, e a

sedimentação do precipitado nunca se dá completamente, mesmo depois de transcorrido algum tempo.

A remoção do cromo geralmente, se torna mais fácil devido ao fato dos despejos contendo este metal estarem segregados dos demais e não conterem outros metais, permitindo a utilização da solubilidade mínima teórica como orientação do tratamento.

Thomas & Theis (1975), verificaram os efeitos da presença dos ânions como :  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , juntos e separadamente, na remoção do cromo de despejos sintéticos, e a utilização de NaOH e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Concluíram que a presença desses ânions, causa uma mudança no valor de pH, no qual se obtém a maior remoção de cromo, e que o uso de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  em lugar de NaOH, além de precipitar a maior parte dos carbonatos e pirofosfato presentes, fornece íons com carga positiva dupla que ajudará a coagulação do colóide ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ) carregado negativamente. Ainda nesse estudo, determinaram a influência dos metais Fe, Ni, Cu, Zn e Cd na remoção do cromo, cujos resultados estão mostrados na Tabela 3.3.

**TABELA 3.3 – Valores de pH para remoção de cromo na presença de outros metais**

Metal	Concentração metal (mg/L)	pH ótimo	pH ressolubilização metal
Nenhum	-	7,50	10,5
Fe (III)	40,0	6,00	11,5
Cu (II)	40,0	7,00	11,0
Zn (II)	40,0	7,00	-
Ni (II)	40,0	8,75	-

(Ohio, 1977).

### 3.2.3 - Cobre

O cobre existe na forma mono e bivalente. A camada terrestre superior contém cerca de 0,007% de cobre. Na natureza ele ocorre às vezes de forma pura, mas geralmente como mineral. Os solos contém em média 2 a 100 mg de cobre por kg de

matéria seca. Em áreas agrícolas de cultivo de lúpulo e uva, o teor de cobre no solo é consideravelmente maior (até 580 mg/kg), devido ao uso prolongado de agentes de proteção de plantas, contendo cobre (Maruyama, 1975).

Do total de cobre produzido 50% é utilizada na indústria eletrolítica, e 40% para a produção de ligas contendo cobre. Óxido de cobre é adicionado à tintas de pinturas para cascos de navios (cores “anti-fouling”) (Batalha & Parlato, 1977).

O cobre chega às águas de superfície principalmente através de efluentes industriais (Schneider & Rubio, 1995).

A hidrossolubilidade a 20°C é indicada para o nitrato de cobre(II) com 1219g/L e para o sulfato de cobre(II) com 105 g/L. Hidróxido de cobre, óxido de cobre I e de cobre(II) são praticamente insolúveis (Benefield *et al.*, 1982).

Na água do mar encontram-se, em média, concentrações de cobre entre 1 e 5 µg/L. O cobre, como todos os metais, acumula-se no sedimento e pode ser resolubilizado através da formação de complexos. É altamente tóxico para os peixes. A toxicidade aumenta na presença de cádmio, zinco ou mercúrio. O sulfato de cobre tem efeito algicida a partir de 0,1 mg/L (Parey, 1999).

O cobre é um elemento-traço essencial para todos os seres vivos. No homem, ele participa na formação de hemácias e de leucócitos e é componente de muitas enzimas. Em caso de deficiência de cobre, foram observadas freqüentemente anemias e distúrbios de crescimento. Por outro lado, um excesso de cobre pode provocar reações ao homem e ao animal. No homem, envenenamentos por cobre são raros (doenças de Wilson), já que a ingestão oral provoca vômitos. A inalação de vapores de cobre pode provocar a febre metálica. Após exposição de uma hora, 5mg/L de nitrato de cobre tem efeito letal sobre trutas arco-íris. O sulfato de cobre provoca efeitos nocivos em cianobactérias a partir de 1 µg/L (Parey, 1999).

O método mais comumente utilizado na remoção do cobre é sua precipitação. Geralmente, a precipitação é efetuada com cal, devido seu custo ser menor que o da soda. Ao se adicionar NaOH ou Ca(OH)<sub>2</sub>, a precipitação se inicia em pH 5,8, e é máxima em pH 8,5 (Curry & Reynolds, 1983).

Segundo Soria & Chavarria (1978), não se deve empregar o carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) como agente precipitante, devido este produzir soluções turvas e seu consumo ser muito mais elevado; além disso, a solubilidade do carbonato de cobre é maior que a do hidróxido.

O óxido cúprico, que é formado a partir do hidróxido, tem sua solubilidade mínima em pH entre 9,0 e 10,3, alcançando-se valores em torno de 0,01 mg/L nesta ordem de pH. Esse valor corresponde a concentração teórica mínima que pode ser conseguida pela precipitação. Lanouete (1997), cita a concentração mínima de cobre como sendo de 0,5 mg/L ao se utilizar soda ou cal como agente precipitante.

Maruyama (1975), estudou a remoção de cobre em estações piloto, nas quais foram adicionadas soluções de sulfato de cobre. Como agentes precipitantes foram utilizados o sulfato férrico e cal, e uma combinação desses dois. Após a adição dos produtos químicos, da floculação e sedimentação, o efluente era filtrado e passava através de uma coluna de carvão ativado, alcançando-se os resultados mostrados na Tabela 3.4. Verificaram ainda, que ao se utilizar o sulfato férrico, o uso de uma coluna de carvão não produziu um aumento substancial na remoção do cobre.

**TABELA – 3.4 – REMOÇÃO DE COBRE COM SULFATO FÉRRICO E CAL**

PROCESSO	PRODUTO ADICIONADO	PH	Concentração de cobre no efluente da coluna de carvão
Somente sulfato férrico	43 mg/L FeSO <sub>4</sub>	6,0	0,155 mg/L
Cal e sulfato férrico	260 mg/L Ca(OH) <sub>2</sub> 20 mg/L FeSO <sub>4</sub>	10,0	0,170 mg/L
Cal	600 mg/L Ca(OH) <sub>2</sub>	11,5	0,352 mg/L

(Benefield *et al.*, 1982).

Um dos problemas existentes na remoção de cobre é a presença de agentes complexantes tais como, amônia e cianeto que formam complexos bastantes estáveis com o cobre.

O cobre pode ser também precipitado como sulfeto. Existem alguns problemas associados ao uso de sulfetos como agentes precipitantes na remoção de metais. O maior deles é que, geralmente, ocorre uma quantidade em excesso do ion sulfeto no efluente. Em muitos casos, se faz necessário a destruição desses sulfetos antes de se lançar o efluente em qualquer corpo d'água. Isso pode ser feito, facilmente, promovendo-se uma aeração do despejo (Environmental Protections Agency, 1977).

### 3.2.3.1 - Outros Métodos de Remoção

A remoção do cobre pode ser efetuada também por troca iônica, evaporação e recuperação eletrolítica, sendo que, este último método, geralmente requer um pré-tratamento (troca iônica ou evaporação) (Sitting, 1973).

Com a troca iônica é possível alcançar alto grau de remoção de cobre, particularmente de despejos diluídos.

A recuperação eletrolítica de cobre só deve ser efetuada para despejos concentrados tornando-se anti-econômica para despejos diluídos (menos que 2 mg/L) (Sitting, 1973).

### 3.2.4 - Zinco

O zinco faz parte dos metais pesados e existe em forma bivalente nas suas combinações. O zinco forma complexos com amoníaco, aminas, cianetos e halogênios. A crosta terrestre superior contém cerca de 0,012 % de zinco. Blenda e espato de zinco são os minérios mais freqüentes deste elemento. O zinco existe na natureza apenas em forma de compostos conjuntamente com o chumbo e o cádmio. A concentração de zinco no solo varia entre 10 e 300 mg/kg. A concentração média na água do mar é de 1 – 10 µg/L (Parey, 1999).

O zinco é usado principalmente como protetor de corrosão para produtos de ferro e aço, em ligas. Outras aplicações do zinco existem na produção de elementos galvânicos, chapas de impressão, como agente cáustico na estampa de têxteis e como agente de redução, na indústria metalúrgica, para a obtenção de prata e ouro. Alguns compostos orgânicos de zinco são aplicados como pesticidas. O zinco chega às águas de superfície através dos efluentes da indústria de zinco; efluentes residenciais apresentam um teor médio de zinco de 0,1 – 1 mg/L.

O óxido de zinco e o carbonato de zinco são praticamente insolúveis em água, porém, o cloreto de zinco é bastante hidrossolúvel. O zinco acumula-se no sedimento, onde de 45 a 60% do zinco está no sedimento de forma residual e, portanto, não é acessível para organismos aquáticos. Porém, o zinco pode ser resolubilizado do

sedimento através da formação de complexos. Plantas aquáticas e musgos acumulam o zinco, sendo que uma concentração de zinco de 0,1 mg/L têm efeito tóxico para algas, mas já foram observados efeitos tóxicos com 1–4 µg/L de Zn (Wachs, 1988).

O zinco é um elemento-traço essencial e componente de mais de 70 enzimas no organismo humano. Ele têm grande importância na síntese de proteínas, na formação e função de membranas biológicas bem como para o funcionamento dos órgãos de percepção. O zinco têm efeito positivo na cura de ferimentos. A deficiência de zinco provoca, entre outras coisas, atrasos de desenvolvimento e de crescimento, hipogonadismo e anemia. Uma toxicidade crônica por zinco, através de uma alta ingestão pela alimentação, não é conhecida. A inalação de vapores de zinco, leva à febre de vapores metálicos (febre de fundição), que é caracterizada por náusea, tosse e depressões. Envenenamentos crônicos após inalação foram descritos em casos isolados (fibrose pulmonar). Doses altas de sais de zinco, ingeridos oralmente, levam à perturbações do trato-intestinal. A toxicidade do zinco no ecossistema aquático é muito maior do que para os seres vivos de sangue quente. A medicina se aproveita do efeito bacteriostático (Parey, 1999).

Os sais de zinco são relativamente tóxicos para os peixes. Eles têm efeito letal para as trutas numa concentração de 0,15 mg/L. Para gastrósteos, eles têm efeito letal após exposição de 11 horas em concentrações acima de 5 mg/L de Zn.

Os processos de tratamento empregados para remoção de zinco de águas residuárias, envolvem a precipitação química ou recuperação. A recuperação é efetuada pela troca iônica ou evaporação.

A precipitação do zinco, pode ser efetuada com soda ou cal em pH variando entre 7,4 e 8,5. Devido sua estreita relação com o pH, o precipitado não tem um comportamento uniforme na zona de precipitação (Soria & Chavarria, 1978).

O zinco forma complexos muito estáveis com cianeto e amônia, sendo portanto, necessário a remoção destes antes de se promover a precipitação do zinco.

O hidróxido de zinco, por ser anfótero, se dissolve em pH superior a 7,5 formando complexos.



### 3.2.5 – Considerações Finais

O maior problema para tratar uma mistura de metais pesados é que cada um tem sua solubilidade mínima em diferentes faixas de pH. Quando dois ou mais metais estão juntos no mesmo despejo, ou se escolhe um pH ótimo para um deles ou uma faixa de pH que otimize a precipitação de todos. A situação as vezes pode ser mais complexa, uma vez que pode ocorrer interações entre os metais. Os vários sais dissolvidos nos despejos também afetam sua solubilidade. Por esse motivo, quando alguns sais estão presentes nos efluentes industriais a solubilidade dos metais não pode ser predita.

A Tabela 3.5 apresenta resultados obtidos quando se promove a precipitação de metais em água destilada e água com teor de dureza (Batalha & Parlatore, 1977).

**TABELA – 3.5 – Concentração do metal após precipitação em água destilada e água com teor de dureza acima de 200 mg/L.**

PH	PRECIPITAÇÃO									
	Fe <sup>3+</sup>		Ni		Cr <sup>3+</sup>		Zn		Cu	
	Destilada (mg/L)	Dura (mg/L)	Destilada (mg/L)	Dura (mg/L)	Destilada (mg/L)	Dura (mg/L)	Destilada (mg/L)	Dura (mg/L)	Destilada (mg/L)	Dura (mg/L)
6,5	0	0,8	18,0	19,2	18,0	17,8	19,0	18,5	8,0	11,0
7,0	0	0,4	16,5	18,9	15,0	13,7	18,0	17,8	1,3	5,8
8,0	0	0	12,5	10,8	5,3	7,1	1,3	9,1	0,5	2,4
8,5	0	0	3,5	2,3	1,5	5,0	0	1,6	0,2	1,7
9,0	0	0	2,0	0,6	0,4	3,4	1,5	1,5	0	1,2
10,0	0	0	0	0	0	0,3	19,5	8,4	0	0,4

(Ohio, 1977).

### 3.3 – Hidratação de ions e formação de hidroxocomplexos

Tanto os ions positivos como os negativos são hidratados em soluções aquosa. Isto significa que eles são rodeados por uma camada aproximadamente esférica de dipolos de água, cada um com seu negativo (o oxigênio) apontando em direção ao cátion, ou seu positivo (hidrogênio) apontando na direção do ânion. O grau de hidratação de um

ion pode ser medido pela energia de hidratação dos ions, ( $\Delta H_{hid}$ ). Esta é a energia liberada quando o íon deixa a fase gasosa e entra para a fase aquosa, tornando-se hidratado. As energias de hidratação são sempre negativas e dependem da carga e do tamanho iônico. Os ions  $2^+$  em geral têm energias de hidratação maiores do que os ions  $1^+$ . A carga alta e o tamanho pequeno contribuem para uma alta densidade de carga, o que favorece a forte interação ion-dipolo (Lee, 1980).

Os íons em solução diluída estão provavelmente rodeados por duas ou três camadas aproximadamente esféricas, concêntricas, de moléculas de água, mas as moléculas de água, na esfera mais interna, são as mais firmemente retidas. O número de moléculas nesta esfera é conhecido como o número de hidratação do ion. Evidências experimentais indicam que para um íon que possui uma energia de hidratação alta o número de hidratação é uma constante. Para os outros íons, o número de hidratação muda com a concentração e a temperatura, uma vez que as moléculas de água estão mais frouxamente ligadas e podem se mover facilmente para dentro e para fora da esfera de hidratação (Lee, 1980).

Devido a sua esfera de hidratação, um ion numa solução aquosa tem um raio efetivo muito maior que o do ion gasoso ou do íon em um cristal. A Tabela 3.6 apresenta os valores dos raios para alguns metais. Conforme Lee (1980), quanto maior o raio, menor a mobilidade iônica.

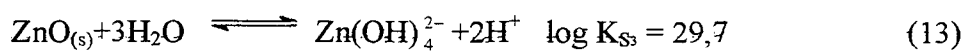
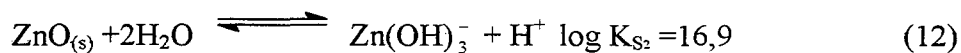
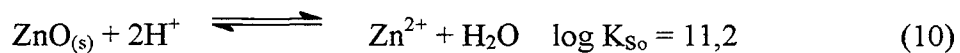
Observa-se que o raio varia de acordo com o número de oxidação. O conhecimento do tamanho do íon é um dado importante na avaliação dos resultados, considerando que existe uma relação entre o diâmetro do íon e o diâmetro do poro do adsorvente. Segundo Breck (1974) a difusão do soluto na estrutura interna do poro está relacionada com a razão entre o diâmetro do adsorbato e o diâmetro médio dos poros do adsorvente.

**TABELA 3.6 – Raio iônico de alguns metais**

Metal	Raio Covalente (Å)	Raio Iônico (Å)	Raio hidratado aproximado(Å)
Ferro	1,17	0,76 ( $M^{2+}$ ); 0,64 ( $M^{3+}$ ).	-
Cobre	1,17	0,93 ( $M^{2+}$ )	-
Zinco	1,25	0,74 ( $M^{2+}$ )	-
Cromo	1,17	-	-
Cromo(III)	-	-	4,16
Manganês	1,17	-	-

(Lee, 1980).

Muitos cátions di e trivalentes hidrolizam para formar hidroxocomplexos cujas concentrações também dependem do pH. Para a dissolução do ZnO, tem-se o equilíbrio:



As Figuras 3.3 e 3.4 mostram a estabilidade do ZnO e do  $\text{Cu}^{2+}$  em solução aquosa, em função do pH.

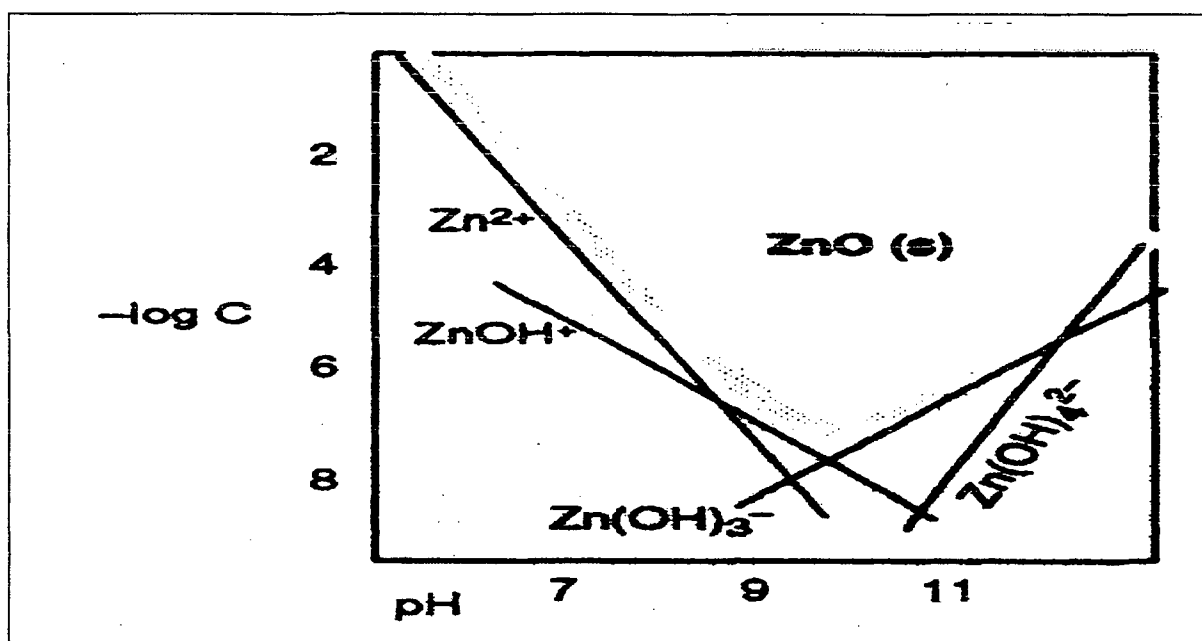
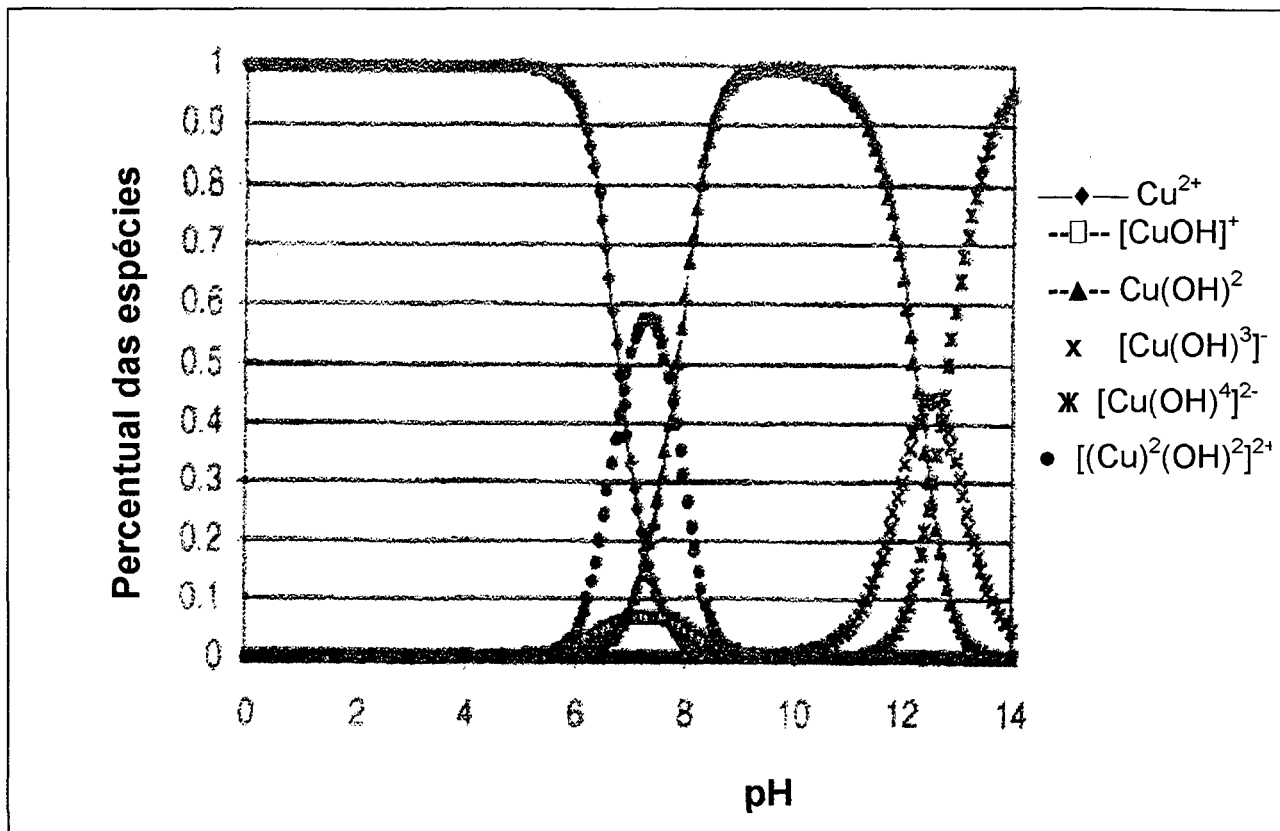


FIGURA 3.3 – Estabilidade do ZnO sólido em função do pH (Lower, 1997).



**FIGURA 3.4 – Espécies de cobre presentes em solução aquosa em função do pH**  
(Langmuir, 2000).

### 3.4 – Adsorção

Na superfície dos sólidos as moléculas ou íons de um cristal não tem todas as suas forças de atração saturadas pela união com outras partículas. Isto ocorre porque átomos da superfície tem uma posição incomum em relação aos átomos do interior do sólido e seu número de coordenação é diferente dos átomos internos. Os átomos da superfície apresentam uma força resultante na direção normal à superfície dirigida para dentro à qual deve ser balanceada. Como resultado desta não saturação, as superfícies dos sólidos tendem a satisfazer suas forças residuais (energia superficial) atraindo e mantendo em suas superfícies gases ou substâncias de uma solução com que estejam em contato. Este fenômeno de transferência de massa da fase fluída para a superfície de um sólido ou líquido é a adsorção. Adsorvente é a substância que retém em sua superfície a outra, que é chamada adsorvato e constitui a fase adsorvida (Smith & van Ness, 1975).

### 3.4.1 - Tipos de Adsorção

Há dois tipos de adsorção: adsorção física ou fisiossorção e adsorção química ou quimiossorção.

- a) Adsorção física: ocorre entre a superfície sólida e as moléculas do adsorvato, onde as interações são devido às forças de van der Waals entre moléculas: são portanto, forças relativamente fracas e o processo pode ser revertido mais facilmente. O calor de adsorção é geralmente baixo (entre 2 e 6 kcal/mol). As moléculas são atraídas para todos os pontos da superfície e não se limita apenas a uma camada. O equilíbrio é alcançado em menor tempo que na adsorção química (Ciola, 1981).
- b) Adsorção química: O adsorbato é fixado mais fortemente à superfície do adsorvente e admite-se que há combinação das espécies a serem adsorvidas com a superfície do sólido através de interações fortes (ligações iônicas ou covalentes polar). O calor de adsorção é mais alto que na adsorção física (geralmente acima de 20 kcal/mol). As moléculas não são atraídas para todos os pontos da superfície e dirigem-se para os centros ativos. Geralmente envolvem apenas a primeira camada. A adsorção química pode ser ativada ou não-ativada (Ciola, 1981).

É dita ativada quando a taxa de adsorção varia com a temperatura segundo equação semelhante à de Arrhenius e não-ativada quando a taxa de ativação é muito pequena e a adsorção ocorre rapidamente (Peruch, 1997).

### 3.4.2 - Fatores que Influenciam na Adsorção

Os principais fatores que afetam a capacidade de adsorção e sua cinética são:

- velocidade de agitação: melhores resultados são obtidos quando se tem uma dispersão de partículas homogêneas porque diminui a espessura da camada limite e aumenta a taxa de transferência de massa.
- Relação sólido-líquido: quanto mais alta a relação sólido-líquido melhor a taxa de adsorção.

- Tamanho das partículas: quanto menor o tamanho das partículas maior é a superfície de contato e melhor a taxa de adsorção.
- Concentração inicial: a taxa de adsorção é proporcional à concentração inicial usada porque modifica o coeficiente de difusão.
- Ionização: é geralmente adversa a adsorção por sólidos hidrofóbicos, materiais altamente ionizados são pobremente adsorvidos. Uma mudança na ionização pode afetar drasticamente a adsorção. Baixos valores de pH favorecem a adsorção de ácidos orgânicos enquanto que altos valores de pH favorecem a adsorção de bases orgânicas. O valor ótimo do pH deve ser determinado para cada resíduo.
- Natureza do adsorvente: a estrutura molecular do adsorvente tem grande influência no grau de adsorção em função do tipo e posição do grupo funcional.
- Solubilidade: grupos polares geralmente diminui a adsorção de soluções aquosas pela alta afinidade com água.
- Área de superfície: quanto maior a área superficial disponível para a adsorção maior será a quantidade de metal adsorvida.
- Temperatura: a adsorção é geralmente exotérmica. Na maioria dos sistemas um aumento da temperatura implica uma diminuição na quantidade adsorvida. A dessorção pode ser realizada com um aumento de temperatura ou ainda pode-se dizer que temperaturas altas geralmente diminuem ou retardam o processo de adsorção.
- Distribuição da matéria mineral e presença de grupos polares na superfície do sólido poroso são fatores que interferem no grau de adsorção (Mellah & Chegrouche, 1997).

A maior parte dos trabalhos publicados considera apenas a remoção de um único cátion. Os efluentes industriais ou águas apresentam-se com dois ou mais cátions, muitas vezes não poluidores, mas que interferem na adsorção ou troca iônica do cátion de interesse devido à competição pelos sítios. Neste caso, deve-se levar em conta a seletividade do sólido com cada um dos componentes. Quando o fator de seletividade for baixo para o íon de interesse, deve-se estudar o emprego de outros tipos de adsorventes. Quando há competição pelos sítios, as zonas de transferência de massa tornam-se mais largas e os coeficientes de transferência de massa, menores. Neste caso deve-se readequar o sistema, por exemplo, através do aumento da massa de adsorvente. Daí a importância da

estimação de parâmetro pois pode-se ter uma idéia sobre a correção dos dados originais (Custódio *et al.*, 1998).

### 3.4.3 - Cinética de Adsorção

O estudo da velocidade de adsorção de metais em soluções aquosas através de sólidos porosos é de extrema importância quando deseja-se avaliar a eficiência de adsorventes para serem utilizados em tratamento de água e efluentes. O mecanismo de adsorção de metais em sólidos porosos pode envolver as seguintes etapas:

- 1 – Difusão dos íons da fase líquida para a superfície externa do adsorvente.
- 2 – Adsorção dos íons metálicos na superfície externa.
- 3 – Migração dos íons no poro.
- 4 – Interação das moléculas do fluido com os sítios disponíveis.

A velocidade de adsorção pode ser controlada por uma ou mais das etapas descritas (Ciola, 1981).

Vários estudos encontrados citados na literatura descrevem o comportamento da difusão do adsorbato no processo de adsorção que ocorre em duas etapas: 1ª difusão rápida que ocorre na camada limite, a qual é de grande importância na adsorção de gases e vapores sobre os sólidos. 2ª difusão dos solutos dentro dos poros e capilares da estrutura dos adsorventes, que ocorre em velocidade menor que a primeira devido a resistência interna à difusão. Em soluções aquosas esta etapa geralmente domina o processo de transferência de massa (McCabe *et al.*, 1993).

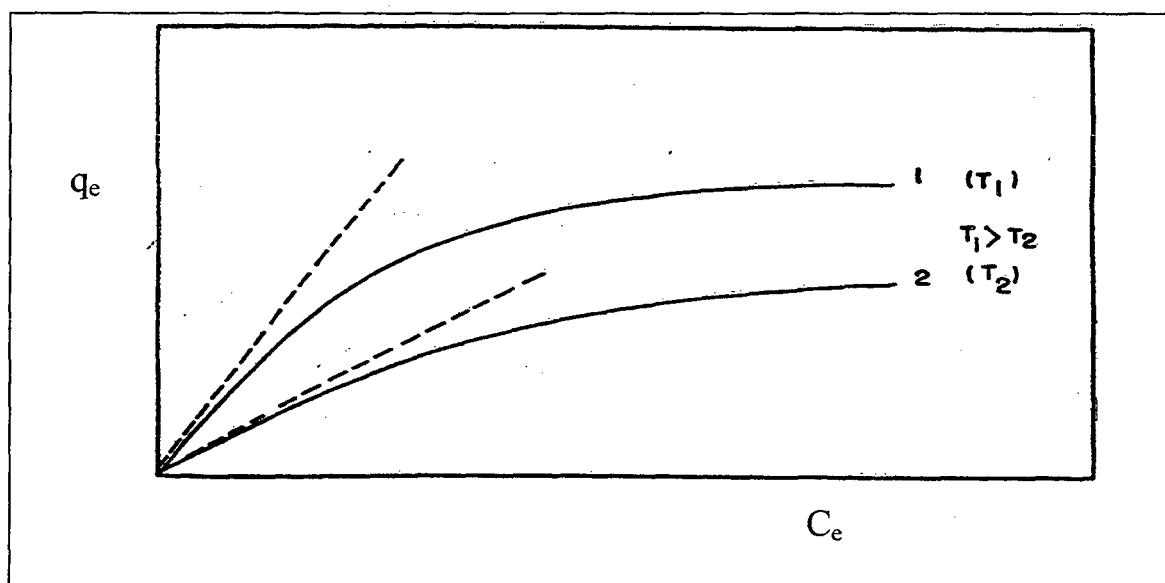
É reportado por diversos autores que, em geral, a cinética de adsorção é rápida inicialmente, em virtude da adsorção ocorrer principalmente na superfície externa, seguida por uma lenta etapa de adsorção na superfície interna do adsorvente. Se o adsorvente tem baixa microporosidade, não acessível às moléculas de soluto, a cinética de adsorção é mais rápida quando comparada com adsorventes com grande volume de microporos.

### 3.4.4 - Termodinâmica de Adsorção

#### 3.4.4.1 - Isoterma de Adsorção

É a relação, a uma dada temperatura, entre a quantidade de substância adsorvida e a concentração de equilíbrio de uma solução (ou pressão de equilíbrio no caso de gases).

As isotermas podem ser obtidas experimentalmente e representadas de forma gráfica para um componente. A Figura 3.5 apresenta exemplos de isotermas de adsorção.



**FIGURA 3.5 – Exemplos de isotermas de adsorção**  
(Fávere, 1994)

A parte inicial da isoterma quase reta indica que, nessa região, a adsorção é praticamente proporcional às concentrações de equilíbrio. Existem consideráveis sítios na superfície do adsorvente que permanecem ainda livres. A parte da isoterma quase horizontal corresponde aos valores mais elevados de concentração. A superfície do material adsorvente se encontra completamente saturada com o adsorvente (Fávere, 1994).



A quantidade de metal adsorvido por um sólido poroso, no equilíbrio,  $q_e$  pode ser calculada através da equação:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e).V}{W} \quad (1)$$

Onde:

$q_e$  = quantidade de metal removido no equilíbrio (mg)

$C_o$  = Concentração inicial do metal na solução (mg/L)

$C_e$  = Concentração de metal remanescente na solução, no equilíbrio (mg/L)

$V$  = Volume da solução (L)

$W$  = Massa do sólido adsorvente(g)

### 3.4.5 - Modelos teóricos de Isotermas de Adsorção

Investigações termodinâmicas são necessárias para definir os adsorventes mais adequados e avaliar a capacidade de adsorção. Dados experimentais são geralmente descritos por modelos simples como Langmuir (Langmuir, 1918) e Freundlich (Freundlich, 1906).

#### 3.4.5.1 - Modelo de Langmuir

A teoria de Langmuir foi inicialmente usada para adsorção de moléculas de gás sobre superfícies metálicas (Mckay *et al.*, 1982). Porém esse modelo tem sido aplicado com sucesso a muitos outros processos de adsorção.

A isoterma de Langmuir é válida para adsorção em monocamada na superfície contendo um número finito de sítios (Ciola, 1981). O modelo da isoterma de Langmuir segue as seguintes hipóteses:

- As moléculas são adsorvidas e aderem na superfície do adsorvente em sítios ativos definidos e localizados.
- Cada sítio ativo pode acomodar uma única espécie adsorvida (monocamada).
- A energia da espécie adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende de outras espécies em sítios vizinhos (Ciola, 1981). A quantidade de metal adsorvida no modelo de Langmuir pode ser expressa por:

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot b \cdot C_e}{1 + bC_e} \quad (2)$$

onde:

$q_{\max}$  = representa a máxima capacidade de cobertura na monocamada (capacidade máxima de adsorção).

$b$  = representa o grau de afinidade (intensidade de adsorção).

Os parâmetros da isoterma de Langmuir. Essas constantes  $b$  e  $q_{\max}$  são estimadas através da linearização da equação de Langmuir. A linearização mais empregada no processo de adsorção, é a regressão linear recíproca onde a distribuição de erros é mais próxima da distribuição de erros verdadeiros (Fávere, 1994).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_{\max}} + C_e \cdot \frac{1}{q_{\max}} \quad (3)$$

Os parâmetros  $b$  e  $q_{\max}$  servem para avaliar a intensidade de adsorção e a capacidade máxima de adsorção de cada adsorvente. A constante de equilíbrio de Langmuir  $K_L$  pode ser determinada pela Equação 4.

$$K_L = q_{\max} \cdot b \quad (4)$$

Através da constante de equilíbrio  $K_L$  podemos determinar a entalpia de adsorção  $\Delta H$ , usando a equação de Clausius – Clapeyron (Equação 5).

$$K_L = A \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \quad (5)$$

Valores negativos de  $(-\Delta H)$  indicam que há liberação de calor durante o processo de adsorção (processo exotérmico) e valores positivos indicam absorção de calor das vizinhanças (processo endotérmico).

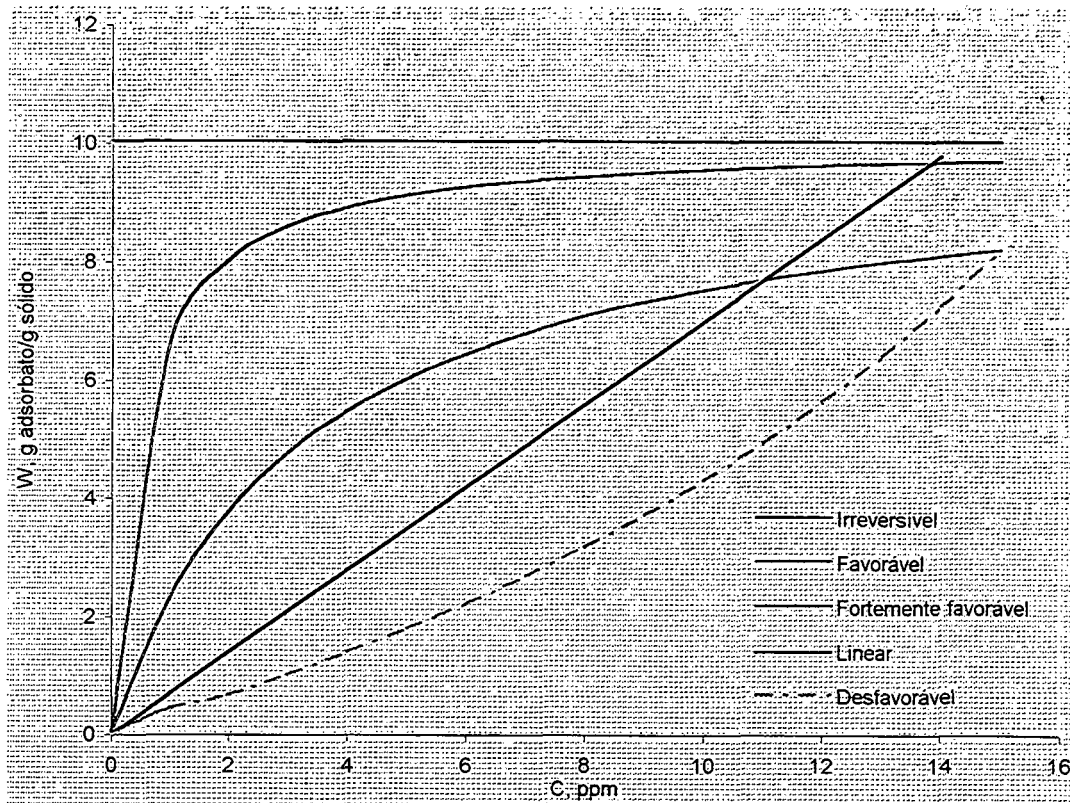
O perfil da isoterma é uma maneira de prever se a adsorção é favorável ou desfavorável. Os parâmetros de equilíbrio de Langmuir podem ser expressos em termos de um fator de separação adimensional,  $RL$  dado por:  $RL = \frac{1}{(1+bCo)}$  quando  $bCo \gg 1$  a isoterma é muito favorável e se  $bCo < 1$  esta é quase linear. O caso limite das isotermas favoráveis se configura como irreversível na qual a quantidade adsorvida é independente da concentração.

A Tabela 3.7 mostra a classificação da isoterma de acordo com o valor de  $RL$ , e são também mostradas na Figura 3.6.

**TABELA 3.7 – Classificação do tipo de isoterma de acordo com o parâmetro de equilíbrio,  $RL$ .**

<b>RL</b>	<b>Tipo de Isoterma</b>
$RL > 1$	Desfavorável
$RL = 1$	Linear
$0 < RL < 1$	Favorável
$RL = 0$	Irreversível

(Ciola, 1981)



**FIGURA 3.6 – Classificação das Isotermas de Adsorção**  
(Breck, 1974)

### 3.4.5.2 - Modelo de Freundlich

A isoterma de Freundlich, é dada por

$$q_e = k.Ce^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

onde  $n < 1$ , é muitas vezes mais adequada particularmente para adsorção de líquidos.

$q_e$  = quantidade de metal adsorvido (mg) por g de adsorvente.

$C_e$  = concentração do metal em solução no equilíbrio.

As constantes  $k$  e  $n$  são indicativas da extensão da adsorção e do grau de heterogeneidade da superfície entre a solução e concentração, respectivamente.

Esse modelo de isoterma, considera a adsorção em multisítios e tem sido utilizada para descrever a adsorção de metais em solução aquosa.

O expoente  $n$  indica se a isoterma é favorável ou desfavorável. Valores de  $n$  no intervalo de 1 a 10 representam condições de adsorção favorável. Pode-se determinar a entalpia de adsorção utilizando-se a constante  $K_F$  de Freundlich na equação:

$$K_F = A \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (7)$$

Uma extensão da isoterma de Freundlich para sistemas de dois solutos é proposta por Fritz & Schlunder (1981), como mostrado nas Equações 8 e 9.

$$q_1 = \frac{a_1 \cdot C_1^{b_1+b_{11}}}{C_1^{b_{11}} + a_{12} \cdot C_2^{b_{12}}} \quad (8)$$

$$q_2 = \frac{a_2 \cdot C_1^{b_2+b_{22}}}{C_2^{b_{22}} + a_{21} \cdot C_1^{b_{21}}} \quad (9)$$

As constantes  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  são determinadas pela isoterma de Freundlich de cada sistema monocomponente (puro) pela equação 10 e os outros parâmetros são obtidos através da correlação dos dados do sistema bi-soluto usando o método dos mínimos quadrados. A descrição da adsorção em sistemas multi-solutos deve envolver efeitos interativos e competitivos das várias espécies adsorvíveis (Fritz & Schlunder, 1981).

A Tabela 3.8 apresenta parâmetros de Langmuir e/ou Freundlich para adsorção de alguns metais em solução aquosa, encontrados na literatura.

**TABELA 3.8 – Valores dos Parâmetros de Equilíbrio de Langmuir e Freundlich encontrados na literatura para Adsorção de Metais**

Metal	Adsorvente	$K_F$	n	$q_{max}$ , mg/g	b, l/g	Referência
Zn(II)	Resíduo agroindustrial	0,23	0,89	5,4	0,05	Gharaibeh <i>et al.</i> , 1998
Zn(II)	Semente de azeitona	-	-	45,2	$9,16 \times 10^{-3}$	Larsen & Schierup, 1981
Zn(II)	Carvão ativado	$1,53 \times 10^{-4}$	2,91	-	-	Seco <i>et al.</i> , 1999
Zn(II)	Biomassa	-	-	0,23	0,05	Yin <i>et al.</i> , 1999
Pb(II)	Resíduo agroindustrial	224	0,78	21,5	0,11	Gharaibeh <i>et al.</i> , 1998
Cu(II)	Biomassa	-	-	0,32	0,03	Yin <i>et al.</i> , 1999
Cr(VI)	Casca de noqueira	-	-	1,47	-	Ginter & Grobicki, 1997
Cr(VI)	Cinza	-	-	0,27	-	Panday <i>et al.</i> , 1984
Cr(VI)	Zeólita	-	-	0,65	-	Custódio <i>et al.</i> , 1998
Cr(VI)	Ziólita	-	-	0,65	-	Custódio <i>et al.</i> , 1998
Cr(VI)	Bentonita	-	-	0,51	-	Kuan <i>et al.</i> , 1998

### 3.4.5.3 – Modelo de BET

O modelo de BET (Brunauer Emmet e Teller) foi proposto em 1938 como uma extensão de Langmuir à medida em que considera a adsorção em multicamada. (Ramakishna & Viraraghavan, 1997).

O modelo de BET segue as seguintes hipóteses:

- A adsorção ocorre em várias camadas independentes e imóveis.
- O equilíbrio é alcançado para cada camada.
- Além da primeira camada a adsorção é aproximadamente igual à condensação (Peruch, 1997).

A isoterma de BET na forma linearizada é representada pela equação 10 (Ramakishna & Viraraghavan, 1997).

$$\frac{C}{(C_s - C) \left( \frac{x}{M} \right)} = \left( \frac{1}{BQ} \right) + \left( \frac{B-1}{BQ} \right) \left( \frac{C}{C_s} \right) \quad (10)$$

onde:

$\frac{x}{M}$  = quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente (mg/g).

C = concentração do soluto remanescente na solução no equilíbrio (mg/L).

Cs = concentração de saturação do soluto (mg/L).

Q = quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente formando uma monocamada completa na superfície (mg/L).

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

Valores negativos das constantes de BET e Langmuir não tem sentido fisicamente. Indicam que estes modelos não se ajustam para explicar o processo de adsorção, ou seja, não segue às hipóteses consideradas no modelo.

### 3.4.6 – Adsorção de Metais em Águas

A remoção de metais em águas naturais utilizando adsorção tem sido objetivo de estudo de muitos pesquisadores.

Mellah & Chegrouche, (1997), estudaram a remoção de zinco em soluções aquosas sobre bentonita natural (98% montmorilonita), utilizando solução modelo com 300 mg/L de zinco a 20°C. O zinco apresenta-se em diferentes espécies em solução aquosa de acordo com o pH. 4 a 6,9.  $Zn(OH)_2$ ; pH de 7 a 10  $Zn(OH)_2$  e  $Zn(OH)_3^-$  e ou  $Zn(OH)_4^{2-}$  em pH de 10 a 14.

Os dados obtidos se ajustaram bem aos modelos de Freundlich e Langmuir, sendo 52,91 mg/g a 20°C a capacidade máxima de adsorção em camada monomolecular. A velocidade de agitação é uma variável importante, pronunciada no início do processo e depois de aproximadamente 15 minutos, a quantidade de zinco adsorvido é mais alta para 200 que 500 rpm. Provavelmente devido ao fato de que a 500 rpm há quebra de partículas ou que em 500 rpm a suspensão não está homogênea. Para altas relação sólido/líquido (S/L), a taxa de adsorção aumenta, devido ao aumento da área superficial de contato.

Diversos trabalhos têm sido publicados na literatura de modo a esclarecer os fatores que determinam a cinética e a termodinâmica da adsorção. Tobin *et al.*, (1984) estudaram a adsorção de metais pesados sobre biomassas em soluções aquosas e concluíram que a distribuição dos sítios ativos por unidade de área de adsorvente é um dos principais fatores que determinam a capacidade de adsorção.

Bleam & McBride, (1985) concluíram que o ponto de carga zero tem grande influência na adsorção de metais e que a adsorção varia com a cristalinidade da superfície.

Yin *et al.*, (1999) em suas pesquisas sobre adsorção em biomassas verificaram que a baixos valores de pH, quando a concentração de íons  $H^+$  é alta, esses íons competem para os sítios ativos resultando em uma redução na capacidade de adsorção. À medida que o pH aumenta mais grupos funcionais são dissociados aumentando assim as interações entre os cátions da solução e os sítios negativos da superfície. Concluíram também que a ordem de adsorção de metais pesados sobre biomassa em soluções aquosas é  $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$ .

Os grupos que favorecem a adsorção de cátions são geralmente ácidos fracos como os grupos carboxílicos (Fourest & Roux, 1992), que são protonados a baixos valores de pH e alta concentração de  $H^+$  havendo alta competição pelos sítios ativos do adsorvente. com o aumento do pH, mais grupos se dissociam, ficando disponíveis para interagir com os íons metálicos em solução.

Aziz & Smith, (1992) investigaram a remoção de manganês em solução aquosa utilizando pedra calcária e relataram que os melhores resultados foram obtidos em pH 8,5. Isso foi atribuído a natureza da superfície do adsorvente e à formação de carbonato de manganês.

Gouzinis *et al.*, (1998) estudaram a remoção de manganês na presença de amônia e também ferro e amônia em água potável através de filtro biológico rápido. A remoção do manganês foi obtida por oxidação química e biológica do mesmo. O desempenho do filtro foi testado em operação contínua e em batelada. A eficiência do processo para cada tipo de operação foi determinada em função do tempo de retenção e das vantagens de cada tipo de operação. Observou-se que o processo contínuo conduz a uma alta porcentagem de remoção de manganês porém menor que o processo em batelada para uma mesma concentração de alimentação e tempo de retenção. Em relação a presença de amônia e ferro verificou-se que:



- baixas concentrações de amônia não provocam inibição considerável na remoção de manganês.
- Em concentrações altas de amônia a inibição é significativa
- A presença de ambos, ferro e amônia, afetam negativamente a remoção de manganês, enquanto amônia e manganês não afetam significativamente a remoção do ferro

Carvões ativados são considerados potenciais adsorventes na remoção de metais pesados em águas e efluentes. (Serrano *et al.*, 1998).

Ramos *et al.*, (1999) estudaram a difusão intraparticular de zinco durante a adsorção sobre o carvão ativado. Na maioria dos estudos sobre adsorção de Zn (II) em carvão ativado, a ênfase principal tem sido a isoterma de adsorção e as variáveis que a afetam. Entretanto, em projetos de adsorvedores de leito fixo também é necessário conhecer a velocidade global de adsorção. Em carvões ativados granulares esta velocidade depende do transporte de massa e da difusão intraparticular de Zn(II). Os dados experimentais das isotermas de adsorção de Zn(II) sobre carvão ativado foi obtido a 25°C, pH=7 e se ajustaram razoavelmente bem com a isoterma de Langmuir. Os dados da curva de decaimento da concentração de zinco Zn(II) versus tempo foi determinado mantendo o pH constante em 7 e a temperatura 25°C.

Estes dados foram interpretados segundo um modelo de difusão que considera que a difusão intraparticular é somente devido a difusão no volume do poro (difusion Fick), além de incluir o transporte de massa externo à partícula. O coeficiente de transferência de massa calculado varia de 0,004 a 0,013 cm/s, para as diversas condições experimentais testadas. A difusividade efetiva também foi estimada usando a difusividade molecular do zinco(II), a textura e poros do carvão. Os resultados indicaram que a velocidade global de adsorção é controlada principalmente pela difusão intraparticular e o transporte externo de massa não afeta o processo de adsorção.

Aggarwal *et al.*, (1999) estudaram a adsorção/redução de Cr(III) e Cr(VI) em soluções aquosas nas concentrações de 20 a 1000 mg/L, utilizando duas amostras de carvão ativado fibroso e duas amostras de carvão ativado granuloso. As isotermas foram determinadas após modificações da superfície do carvão ativado por oxidação com ácido nítrico, persulfato de amônio, peróxido de hidrogênio e gás oxigênio a 350°C e após desgaseificação da superfície à diferentes temperaturas. A adsorção dos íons Cr(III) aumentou após a oxidação dos carvões e diminuiu quando os carvões eram desgaseificados, enquanto a adsorção do Cr(VI) diminuiu na oxidação e aumentou na desgaseificação. Esses resultados foram atribuídos ao fato de que nos carvões oxidados,

quantidade de grupos oxigenados com caráter ácido na superfície do carvão ativado é maior, ao passo que na desgaseificação, há eliminação desses grupos. Em seu trabalho, Aggarwal *et al.*, (1999) enfatizam a importância da química superficial dos carvões, em detrimento à extensão superficial, como os principais responsáveis pela capacidade de adsorção dos sólidos.

Narayana & Krischnaiah, (1989) testaram a remoção de Cr(VI) sobre carvão em diferentes valores de pH e observaram a ocorrência de dois processos de remoção: redução do Cr(VI) cujo valor máximo se dá em pH=4 e adsorção, que é máxima em pH=3.

Ouki & Newfeld (1989), também verificaram que a remoção do Cr(VI) aumenta significativamente em pH ácido, onde ocorre a redução do Cr(VI) a Cr(III) na superfície do carvão. Os sítios do carvão ativado são oxidados aumentando a capacidade de adsorção.

Segundo Yoshida *et al.*, (1997) a adsorção de Cr(III) e Cr(VI) em soluções aquosas sobre carvão ativado em função do pH se apresentaram da seguinte forma: O Cr(VI) é adsorvido como espécie aniônica numa velocidade maior que o Cr(III).

Huang, (1978) observou que em soluções aquosas o Cr(VI) é mais prontamente adsorvido que o Cr(III) e que em condições ácidas ocorre rápida redução a Cr(III).

A adsorção de Cr(VI) e Cr(III) é aumentada na presença de complexos oxigenados com caráter ácido na superfície do carvão e também pela adição de NaCl na solução (Bautista *et al.*, 1959).

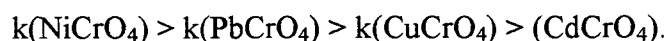
Jayson *et al.* (1993) estudaram a adsorção de íons cromo em soluções aquosas sobre carvão ativado e seus resultados mostraram que a adsorção de íons cromo IV de soluções cromato é cerca de dez vezes maior que de soluções crômicas, pois esses últimos possuem raio hidratado bem maior, dificultando sua entrada nos microporos. Quando a quantidade de Cr(III) excede a superfície externa, foi postulado que os íons crômicos na adsorção desidratam, tornando-se menores e migrando para dentro dos microporos.

O Cr(III) em solução aquosa existe como  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  e tem um diâmetro molecular de 0,922 nm portanto só é acessível a poros maiores que 1 nm. O Cr(VI), por apresentar menor tamanho que o Cr(III), entra em maior proporção nos microporos do adsorvente (Jayson *et al.*, 1993).

Os carvões são associados com diferentes quantidades de oxigênio na superfície, isso depende de sua constituição do processo de preparação. Esses oxigênios na superfície estão presentes na forma de grupos oxigenados, alguns com caráter ácido (Bansal *et al.*, 1978). O aumento da adsorção depende da natureza do tratamento oxidativo. O oxigênio na superfície do carvão está presente na forma de complexos formados com CO e CO<sub>2</sub>. O CO<sub>2</sub> é formado de grupos carboxílicos ou lactônicos (caráter ácido), enquanto o CO é formado de grupos quinônicos. Quando o carvão é oxidado com ácido, sendo um tratamento oxidativo mais forte, resulta na formação de grande quantidade de grupos oxigenados ácidos nas superfícies comparado a outro tratamento oxidativo.

A oxidação do carvão também aumenta a quantidade de grupos oxigenados não ácidos na superfície (quinonas) esses grupos podem causar a redução do Cr(VI) a Cr(III) e adsorção de cromo (VI) (Matsumura & Takahash, 1979). Quando predominam os grupos não ácidos na superfície do carvão há um aumento da adsorção do Cr(VI) (Papirer & Guyon 1978).

Pettine *et al.*, (1998) estudaram o efeito de metais (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>), na redução de cromo(VI) com ácido sulfídrico. Observaram que Ca<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> não mostraram efeito significativo. Mg<sup>2+</sup> e Mn<sup>2+</sup> produziram efeitos moderados e os metais Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup> causaram grande aumento na taxa de redução do cromo(VI). O efeito foi atribuído à formação de complexos de MeCrO<sub>4</sub>, que reagiu mais rápido com ácido sulfídrico que com cromo livre. Medidas das taxas de formação do complexo de cromato foram determinadas em função de adição dos metais e obteve-se a seguinte ordem:



A adição de Fe(III) (0,2 a 1,8. mmol/L) aumentou consideravelmente essa taxa devido ao ciclo catalítico das reações redox do ferro.

Amorin *et al.*, (1999) estudaram a influência do pH na captura de íons metálicos de cromo hexavalente sobre algas marinhas. A biossorção é um fenômeno conhecido que pode ser utilizado na purificação de efluentes, onde os metais pesados são retirados das soluções aquosas diluídas pelo mecanismo de sorção em materiais biológicos de baixo custo tais como algas marinhas inativas, leveduras, fungos e bacteriais. Foi avaliado o desempenho de três tipos diferentes de algas com capacidade de remoção do cromo(VI), em diferentes valores de pH no equilíbrio 2,0; 3,0 e 4,0. Tendo em vista a

reutilização das biomassas no processo, foi realizada a dessorção do cromo(VI) em meio ácido. As diferenças na capacidade da remoção de cromo foi explicada pela variação dos grupos funcionais ligados às estruturas das paredes celulares das algas que foram determinados utilizando-se a técnica do infra-vermelho. Todos os ensaios foram realizados em banho finito, a uma temperatura constante de 25°C.

### **3.4.7 – Adsorventes**

Nos países em desenvolvimento há grande necessidade de usar materiais de baixo custo nos processos de remoção de contaminantes de águas e efluentes.

A seleção do adsorvente adequado depende de vários fatores como: concentração e tipo do contaminante, destino final da água tratada entre outros fatores técnicos, econômicos e meio ambientais.

O carvão granulado comercial é o mais utilizado e recomendado como o melhor na remoção de contaminantes em água, entretanto seu preço é relativamente alto. Outros adsorventes como argila, sílica gel, alumina também são comercializadas para uso em adsorção e pesquisa-se novas técnicas de aumentar a capacidade de adsorção desses materiais.

A busca de um material alternativo para ser usado como adsorvente tem motivado pesquisadores objetivando melhorar as condições ambientais com um menor custo. Entre eles, carvões com alto teor de cinza (Moreira & Peruch, 1996), derivados de celulose (Asfour *et al.*, 1985), sabugo de milho, palha de milho e bagaço de cana (Nassar & El-Giundi, 1991), quitosana (derivado da quitina presente na casca de camarão) (Kamel *et al.*, 1991), carvão de sementes de azeitona (Larsen & Schierup, 1981), etc. Entretanto além do custo é preciso avaliar criteriosamente outros fatores como disponibilidade desses materiais no mercado, a regeneração ou destino do adsorvente após seu uso, reações paralelas durante a adsorção, etc.

#### **3.4.7.1 – Materiais carbonosos**

O carvão é um material muito versátil pois apresenta a possibilidade de se poder modificar sua estrutura porosa e a natureza química da superfície, permitindo assim melhorar a seletividade.

Os carvões ativados são materiais de carbono com uma elevada capacidade de adsorção, sendo preparado a partir de uma larga gama de precursores como por exemplo o carvão mineral, madeira, cascas de coco, caroços de frutas, etc.

O carvão mineral do estado de Santa Catarina é um precursor disponível em grande quantidade. É considerado de baixa qualidade por produzir grande quantidade de cinzas, tendo sido usado basicamente para queima na termo-elétrica de Jorge Lacerda para a produção de energia (Moreira & Peruch, 1996).

Entretanto José & Moreira (1998) reportaram a possibilidade de utilização do carvão mineral catarinense, após um processo de ativação (processo térmico oxidativo,) torna-se um adsorvente eficiente na remoção de matéria orgânica. Segundo esses investigadores, mesmo sem tratamento para reduzir o conteúdo de cinzas, o carvão mineral é capaz de reter matéria orgânica.

A estrutura dos carvões ativados é constituída por cristalitos formados por planos grafiticos paralelos, que não são perfeitamente alinhadas relativamente ao seu eixo perpendicular comum. Os cristalitos são orientados aleatoriamente, resultando numa estrutura altamente desordenada. Esta estrutura depende do precursor e do tratamento a que este foi submetido. Os espaços entre os planos grafiticos que compõem as cristalitos, constituem a estrutura microporosa do carvão.

Em termos gerais, pelo menos 90% da área superficial total corresponde aos microporos. No entanto, quer os mesoporos quer os macroporos desempenham um papel muito importante nos processos de adsorção, sendo poros de admissão e transporte.

A estrutura porosa é função do precursor, do método de ativação usado (físico ou químico) e da extensão dessa ativação (Heintz *et al.*, 1997).

Na ativação física o precursor após carbonização em atmosfera inerte, reage a temperatura elevada (em geral superior a 1073K) com vapor de água ou dióxido de carbono ou oxigênio. As variáveis com importância direta no desenvolvimento da porosidade são: o tipo de agente ativante, a temperatura de tratamento e a extensão da queima. O desenvolvimento da microporosidade é mais estreito com CO<sub>2</sub> do que com vapor de água (Gonzales *et al.*, 2000).

A ativação química realiza-se na presença de ácido fosfórico, hidróxido de potássio ou cloreto de zinco e a carbonização e ativação dão-se num só passo. O agente ativante é removido após o tratamento térmico. As variáveis mais importantes no desenvolvimento da porosidade são: A evolução da estrutura porosa e da área estão diretamente relacionadas com a retenção e a dilatação do material celular (Radovic & Reinoso, 1997). A ativação química conduz a materiais com um maior teor em grupos funcionais oxigenados, resultantes dos agentes ativantes usados e das baixas temperaturas a que são obtidos, comparativamente com os materiais obtidos por ativação física.

A caracterização da estrutura microporosa dos carvões ativados é efetuada por técnicas volumétricas de adsorção de gases e vapores. No entanto a complexidade e desorganizada estrutura destes materiais, faz com que a interpretação dos dados de adsorção seja complicada. De uma forma geral, a adsorção de CO<sub>2</sub> a 273K permite a determinação do volume de microporos de menores dimensões e a adsorção de N<sub>2</sub> a 77K a determinação do volume total de microporos (Gonzales *et al.*, 2000).

Os carvões ativados possuem, na sua estrutura, átomos de oxigênio, nitrogênio, hidrogênio, cloro, enxofre, etc., cuja origem pode estar associada ao precursor usado, ao método de ativação ou podem ser introduzidos por pós-tratamento (Gonzales *et al.*, 2000).

Os grupos superficiais contendo oxigênio são sem dúvida os mais importantes, na definição das características de adsorção, havendo na literatura muitos trabalhos no sentido de os identificá-los e quantificá-los (Radovic & Reinoso, 1997)

A quimissorção de oxigênio resulta na formação de grupos funcionais oxigenados com estabilidade térmica variável. Uma vez quimissorvido o oxigênio só pode ser removido da superfície como CO e/ou CO<sub>2</sub> a temperatura acima de 400K. Os grupos funcionais carbono/oxigênio não se formam exclusivamente por reação com oxigênio, mas podem resultar da reação com outros gases oxidantes (ozônio, dióxido de carbono, etc) e com soluções oxidantes (ácido nítrico, peróxido de hidrogênio, etc).

A quantidade e a natureza dos grupos funcionais oxigenados para um determinado material será afetada pela sua área superficial e pelo seu método de preparação (Leon & Radovic, 1997).

A natureza química dos grupos funcionais oxigenados não está inteiramente estabelecida, mas resultados obtidos por diferentes autores apontam para

vários tipos de grupos funcionais, tais como: ácido carboxílicos, anídridos carboxílicos, lactonas, lactóis, hidroxila, carbonilo quinonas e éter.

A área específica e a porosidade são geralmente determinadas a partir do equilíbrio de adsorção de um gás ou vapor em condições isotérmicas. Através da isotérmica de adsorção-deSORÇÃO é possível determinar a área específica, volume poroso e distribuição de tamanho de mesoporos. A macroporosidade e mesoporosidade são determinadas, usando um porosímetro de mercúrio. A caracterização de microporosidade é bem mais complexa e recorre-se a diversas técnicas complementares, tais como a calorimetria de imersão e microscopia eletrônica (Papirer & Guyon *et al.*, 1978).

Embora a capacidade de adsorção dependa da estrutura porosa e do volume poroso, existem outros fatores que condicionam a adsorção. Devido ao caráter hidrofóbico os carvões ativados adsorvem seletivamente moléculas não polares, em vez de polares.

A presença de compostos inorgânicos e a existência de heteroátomos na superfície do carvão como por exemplo o oxigênio, aumenta a capacidade de adsorção de moléculas polares ou polarizáveis. Para um mesmo carvão ativado, verificou-se que ao eliminarem-se os grupos de oxigênio da superfície do carvão este adsorve menos água ou metanol, em vez de benzeno (Papirer & Guyon *et al.*, 1978).

Alguns dos fatores a favor da utilização dos carvões ativados são, sua baixa reatividade química, grande estabilidade térmica em ausência do ar, resistência a grandes variações de pH no meio, grande disponibilidade de recurso, baixa relação custo-benefício e na grande maioria dos casos, possibilidade de regeneração do adsorvente e recuperação do contaminante para a reutilização de ambos. Contudo, uma combinação de dois ou mais processos, asseguram uma total e mais eficiente eliminação de contaminantes, assim se propõe a fotomineralização catalítica (radiação UV-TiO<sub>2</sub>) e ozonização, oxidação catalítica-peróxido de hidrogênio, ozonização-carvão ativado, destacando-se o efeito sinérgico desta combinações.

As formas mais comuns em que se comercializa esses adsorventes de meso e macroporosidade ativado em pó (PAC) e carvão ativado granular (GAC), sendo este último o de maior demanda na atualidade, porque permite um processo contínuo mediante sua utilização em colunas, que permite a operação de retenção de forma contínua e alternada. Dependendo do tipo de precursor usado e do processo de ativação, é possível controlar o desenvolvimento de meso e macroporosidade e também em alguma medida o

tipo de grupos funcionais superficiais que atuam como centro de adsorção. Assim a seleção de um determinado carvão ativado para a retenção de um soluto em particular deve considerar, além de um alto valor de superfície específica aparente, uma concordância entre o tamanho dos poros do adsorvato, da existência de poros de transporte (meso e macroporos) que facilitam os fenômenos de difusão e finalmente grupos funcionais (sítios de adsorção) afim com o tipo de adsorvato (Bansal *et al.*, 1978).

Também se deve considerar, as propriedades eletrocinéticas da superfície do adsorvente e o pH do processo de adsorção para garantir que o soluto a reter tenha uma afinidade pela superfície do sólido. O processo de regeneração do carvão ativado e a possibilidade de recuperar e destruir o contaminante uma vez retirado de sua matriz, é outro aspecto que deve ser considerado (Bansal *et al.*, 1978).

A capacidade máxima de retenção do carvão ativado granular (GAC) no equilíbrio e sua seletividade, bem como a velocidade de retenção de solutos em solução aquosa dependem da textura do adsorvente (meso e macroporos), dos tipos e concentração de grupos funcionais superficiais existentes nos carvões ativados e das condições experimentais do processo.

O processo de retenção dos compostos orgânicos em geral e dos clorofenóis em particular, é bem mais complexo que uma simples adsorção mediante interação com o superfície do sólido, através de forças de van der Waals. Esta retenção é consequência da adsorção do composto, mais a interação química entre os grupos funcionais do carvão ativado e o anel aromático dos compostos orgânicos, em virtude da complexidade deste processo é recomendado usar o termo retenção para referir-se a sua diminuição da concentração de um determinado contaminante na solução, sem comprometer-se com o mecanismo mediante o qual um carvão ativado pode reter em sua superfície uma determinada substância.

O efeito do pH na retenção dos clorofenóis, se encontra relacionado com o ponto de carga zero do adsorvente e da dependência do pH que apresenta o equilíbrio. Assim dependendo do ponto de carga zero do adsorvente e do pH do meio, a retenção destes compostos pode ser afetada em grande quantidade. No caso de clorofenóis onde se apresenta equilíbrio fenol-fenolato, em valores altos de pH predomina o ânion fenolato porém em ácido predomina a espécie neutra (Heintz *et al.*, 1997).



O seu uso neste tipo de processo deve aumentar à medida em que os controles e legislações meio ambientais tendem a ser mais rigorosos em relação à qualidade das águas residuais.

Os aspectos relacionados com o projeto de funcionamento e seleção de um processo de tratamento de águas contaminadas em grande escala devem levar em consideração as características texturais, densidade de partícula, resistência mecânicas e vários outros aspectos como a velocidade e capacidade de retenção (isotermas de adsorção) do contaminante específico, o comportamento do adsorvente na adsorção dinâmica (curvas de ruptura) e os processos posteriores à remoção do contaminante tais como sua reutilização ou destruição e ainda quanto à regeneração do adsorvente. Além disso variáveis do processo como temperatura do sistema, pH do meio, tamanho da partícula tempo de contato entre a solução e carvão ativado entre outras variáveis interferem nos resultados. No caso de remoção de matéria orgânica como clorofenóis os resultados mostram que a retenção em diferentes solventes orgânicos é bem menor que em meio aquoso. Dos solvente orgânicos o etanol é o mais indicado considerando custos e toxicidade. As diferenças químicas e texturais entre os carvões utilizados no que se refere à superfície aparente, porosidade, concentração de grupos funcionais na superfície, permitem explicar os diferentes resultados obtidos. Assim quando o material possui poros de transporte e uma ampla microporosidade as moléculas mais ramificadas são retidas com maior eficiência e o tempo requerido é maior. Quando o material é exclusivamente, microporoso apenas as moléculas menos volumosa podem ser retidas e a fazem em maior quantidade, como resultado da maior concentração de grupos carbonílicos existentes em sua superfície (Bansal *et al.*, 1978).

Recentemente a utilização de carvão “schungite” tem sido reportada na literatura com um material carbonoso adequado para o tratamento de água, “schungite” são poliminerais contendo matéria carbonosa. Apresentam-se sob variedades diferentes: “schungite” tipo I – teor de carbono de 0,5 a 8 %, enquanto que o “schungite” II e III contém de 30 a 60% de carbono. (Kalinin *et al.*, 1995)

O carvão “schungite” é responsável por várias propriedades específicas e é mais ativo que outras modificações do carbono (grafite, coque). Quando esmagado aumenta suas capacidades catalítica e adsorptiva, devido ao aumento de sua área externa. Relatórios científicos (Baron, *et al.*, 1973), indicam que “schungites” são pedras

sedimentares precambrianas onde carbonos específicos (carbono “schungite”) está finamente espalhado em pequenas cavidades de aluminossilicato.

O nome “schungite” refere-se ao local onde a pedra foi descoberta, nas redondezas da aldeia Schunga (Rússia) em 1877. “schungite” surge como um novo adsorvente, prático, economicamente viável e com largo alcance de aplicação (Kiseliova & Antonova, 1986).

Tem sido usado no tratamento de águas, esgotos, possui atividades catalítica em síntese orgânica, indústria de borracha (produção de pneus), etc. Experimentos de laboratório revelaram que “schungite” é capaz de remover metais pesados, cloro, fósforo, nitrogênio, fenóis, acetona, composto tri e tetra halogenados, substâncias clororgânicas e combinações de óxidos (Radovic & Reinoso, 1997).

O mecanismo de interação entre “schungite” e íons de metais pesados na presença de matéria orgânica, ocorre porque o “schungite” em água provoca um abaixamento do pH e um aumento do gás carbônico causando intenso trânsito de metais da forma solúvel em água para a forma de carbonatos não solúveis originando precipitações, (Kalinin *et al.*, 1995).

A capacidade de adsorção do “schungite” na forma original é relativamente pequena, porém através de modificações em sua superfície, as propriedades de adsorção tornam-se evidentes tanto para compostos orgânicos como inorgânicos. A Tabela 3.9 mostra dados obtidos pela mudança da superfície do “schungite” através de tratamento ácido ou em meio alcalino (Baron *et al.*, 1973).

Quando tratado com ácido fluorídrico, o conteúdo de silício foi reduzido consideravelmente, devido à sua solubilização da matéria mineral e conseqüentemente, a área superficial aumenta. Quando modificado com álcali, houve uma redistribuição do volume dos poros de acordo com seus raios efetivos. Isto indica que durante o tratamento alcalino ocorre a extração de SiO<sub>2</sub>, através de poros existentes ou de microfraturas.

**TABELA 3.9 - Algumas Características físicas dos adsorventes (conteúdo de carbono 25%, fração d=0,25mm)**

CARACTERÍSTICAS FÍSICAS	METODO DE MODIFICAÇÃO		
	Original	em álcali	Em ácido fluorídrico
Conteúdo de SiO <sub>2</sub> , %	65,32	51,00	26,8
Nível de dessilicação, %	--	22	59
Superfície específica S <sub>específica</sub> , m <sup>2</sup> /g	11,87	13,82	15,45
V <sub>Σ</sub> , cm <sup>3</sup> /g	0,135	0,183	0,114
Distribuição do volume de poro de acordo com o raio do poro efetivo:			
30-1000Å	0,123	0,178	0,082
cm <sup>3</sup> /g	91,1	97,3	71,9
%	0,012	0,003	0,030
1000-10 <sup>4</sup> Å	8,9	1,6	26,3
cm <sup>3</sup> /g			
%			
10 <sup>4</sup> -3.10 <sup>5</sup> Å			
cm <sup>3</sup> /g	--	0,002	0,002
%	--	1,1	1,8
Coefficiente da forma dos poros	0,76	0,55	2,11

(Kalinin *et al.*, 1995).

### 3.4.7.2 - Argilas

São minerais que apresentam em sua estrutura finos grãos de minerais silicatos os quais possuem carga negativa que são neutralizadas pela adsorção de espécies positivamente carregadas removendo cátions em solução.

Dentre as argilas, as montmorilonitas apresentam os menores cristais, mais altas áreas superficiais e a mais alta capacidade de troca iônica (Adrian *et al.*, 1999).

Bentonita natural (98% montmorilonita) tem sido um adsorvente efetivo na remoção de matéria orgânica e metais pesados, especialmente o zinco (Mellah & Chegrauche, 1997). As argilas naturais apresentam uma ligeira acidez que está relacionada com a água da esfera de hidratação dos cátions multivalentes (Ca, Al, Mg, etc) da argila que sofrem hidrólise e são capazes de doar prótons.

As argilas naturais podem ser ativadas através de tratamento ácido, geralmente usa-se o HCl, aumentando o tamanho dos poros e produzindo melhores resultados na adsorção.

Outra técnica utilizada é a pilarização das argilas. Nas últimas décadas buscou-se novos catalisadores de poro médio e que fossem estáveis a alta temperatura,

trata-se de uma nova classe de catalisadores denominados PILCS (Pillared Interlayer Calys). Sua importância baseia-se na possibilidade de controlar sua estrutura e fundamentalmente sua textura, pela natureza e densidade dos cátions pilares. A possibilidade de criar sólidos com estruturas controladas em escala atômica, com características texturais e entornos perfeitamente definidos, têm permitido ampliar as aplicações dos silicatos naturais como seletores moleculares, como catalisadores ou suportes catalíticos.

As argilas são um dos constituintes do solo e podem se acumular em determinadas regiões, quase sempre baixadas ou fundo de vales, formando depósitos naturais. Daí pode-se extrair argilas quase isentas de outros componentes dos solos. A argila é formada por pequenos cristais, quase sempre na forma de plaquetas hexagonais, cujo tamanho varia entre  $0,1\mu\text{m}$  e  $20\mu\text{m}$ . As argilas fazem parte de uma grande família de minerais, a dos aluminossilicatos. Estes minerais são formados pelos elementos silício, alumínio e oxigênio, os mais abundantes da crosta terrestre, além, de outros em menores proporções, como magnésio, ferro, cálcio, etc. Os átomos desses elementos combinam-se segundo uma determinada organização geométrica, formando o retículo cristalino, que vai constituir os cristais da argila.

Durante a formação desses cristais, pode haver substituição do silício do tetraedro por outros átomos, como alumínio dos octaedros por magnésio, cálcio, ferro, etc. Essas substituições são responsáveis pelo aparecimento de uma carga elétrica quase sempre negativa na superfície das plaquetas.

As argilas são naturalmente materiais de alta superfície hidrofílica, irregulares e cheias de poros capazes de reter outras substâncias. As cargas elétricas (negativas) na superfície dos cristais atraem cátions (íons positivos), como hidrogênio ( $\text{H}^+$ ), sódio ( $\text{Na}^+$ ), potássio ( $\text{K}^+$ ), magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), ferro ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ), alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ ) etc. normalmente encontrados nas águas naturais, que ficam então ligados às plaquetas. Uma característica fundamental desses íons é a possibilidade de serem trocados por outros, dentro de certas condições.

Os centros iônicos da superfície da argila podem ser modificados de modo a condicionar a superfície da argila para adsorver o tipo de substância desejada. Uma outra aplicação das argilas como adsorventes se faz na indústria de óleos vegetais, em que se usa um tipo de argila conhecida comercialmente pelo nome de terra de fuller (Chagas, 1996).

#### **4 – PARTE EXPERIMENTAL**

Os resultados experimentais foram conduzidos nas instalações dos seguintes Laboratórios:

- No Laboratório de Desenvolvimento de Processos Tecnológicos – LDPT, da Universidade Federal de Santa Catarina;
- No Laboratório de Físico-Química, da Universidade do Oeste de Santa Catarina – UNOESC;
- No laboratório de físico-química do Serviço Autônomo Municipal de Água e Esgoto – SAMAE – Campos Novos – SC;
- No Laboratório de Físico-Química da Companhia Catarinense de Águas e Saneamento - CASAN – Videira – SC.

#### **4.1 – Materiais**

##### **4.1.1 – Adsorventes**

Neste trabalho foram utilizados os seguintes adsorventes:

- Carvão ativado Comercial (GAC), que foi fornecido pela Carbomafra – SC e foi, utilizado na forma de partículas de 2mm de diâmetro;
- Argila Ativada, que foi fornecida por Fulmont Argilas Ativadas e é uma argila Montmorilonítica que foi desaluminizada através de tratamento ácido: (HCl);
- Carvão Mineral – ROM que foi obtido da Camada Geológica Barro Branco, na região de Criciúma – SC, submetido à Oxidação ao ar, a 200°C;
- Carvão “schungite”, foi fornecido por The Trade Wynter Wade Company – USA.

Os parâmetros de caracterização dos adsorventes foram: porosidade, área superficial, acidez, análise imediata dos adsorventes carbonosos e composição química semiquantitativo da matéria inorgânica. Os resultados dos testes de caracterização são sumarizados na Tabela 5.1.

- Composição Química: As análises químicas para determinação dos óxidos constituintes dos adsorventes foram realizadas pelo CTC – Centro de Tecnologia Cerâmica Criciúma. As análises foram feitas a partir da amostra calcinada a 1000°C, por uma hora. Foram realizadas análises semi-quantitativas para determinação de elementos majoritários, elementos em pequeno percentual e elementos traços, por fluorescência de raios X.
- Porosimetria de Mercúrio: A distribuição dos tamanhos de poros foi determinada através de um porosímetro marca MICROMERITICS modelo POROSIZER 9320 no laboratório de Meios Porosos e Propriedades Termofísicas do Departamento de Engenharia Mecânica – UFSC. O aparelho é capaz de imprimir uma pressão de até 2000 atm a uma coluna de mercúrio. A cada pressão aplicada na coluna de mercúrio corresponde a uma única penetração em poros de determinado diâmetro. Com esses dados, de forma cumulativa obtém-se um gráfico do volume do poro versus diâmetro do poro. O diâmetro considerado é aquele que contribui em até 50% do volume total dos poros obtidos.
- Área de Superfície e Volume dos Microporos: A área superficial dos adsorventes: carvão ativado comercial (GAC), carvão mineral ROM e o carvão schungite, foi medida utilizando a adsorção de CO<sub>2</sub> à temperatura ambiente. A área de microporos foi determinada através do ajuste dos resultados experimentais à equação de Dubinin – Polanyi (Miura & Hayashi, 1991). A adsorção de CO<sub>2</sub> em carvões à temperatura ambiente apresenta melhores medidas de área superficial que o N<sub>2</sub> à -196°C. À -196°C o sistema microporoso desses adsorventes não é completamente acessível ao N<sub>2</sub>, podendo ocorrer a difusão ativada e/ou retração dos poros.
- Análise Imediata: A análise imediata dos carvões foi determinada segundo a norma ABNT MB15, com exceção do carvão “schungite”, que foi fornecido pela The Trade Wynter Wade Company – USA.
- pH em água: Foram colocados 3g de cada adsorvente em frascos separados com 100mL de água deionizada o pH foi medido através de peagâmetro de marca DIGIMED, MODELO DMPH – 2, após 8 horas, sob agitação intermitente em banho termostático da marca ÉTICA – Equipamentos Científicos S/A.

#### 4.1.2 – Reagentes

Os reagentes utilizados eram da marca MERK e as soluções foram preparadas e purificadas segundo o manual de soluções, reagentes e solventes (Assumpção & Morita, 1968).

- Fe – solução de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (sulfato ferroso heptahidratado) 28mg/L
- Mn – solução de  $\text{KMnO}_4$  (permanganato de potássio) 5mg/L
- Cr – solução de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (cromato de potássio) 6mg/L
- Cu – solução de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (sulfato de cobre pentahidratado) 5mg/L
- Zn – solução de  $\text{ZnCl}_2$  (cloreto de zinco) 5 mg/L

Na cinética de adsorção utilizou-se uma solução contendo 5 mg/L de cada reagente acima citado.

As concentrações de cada metal foram definidas após a análise das águas dos poços e riacho da região de do Meio Oeste Catarinense.

**TABELA 4.1 – Concentração dos Íons Metálicos em locais do Meio Oeste Catarinense**

Fe	$\text{Cr}^{6+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$
10,8 mg/L	0,8 mg/L	1,7 mg/L	1,3 mg/L

#### 4.2 – Metodologia

##### 4.2.1 – Ensaio

##### 4.2.1.1 – Cinética de Adsorção

Os adsorventes eram inicialmente secos em estufa a 100°C por 4 horas para eliminar a umidade. O carvão mineral ROM foi oxidado por 2 horas a 200°C ao ar, de modo a aumentar o número de grupos superficiais polares. A cinética de adsorção foi realizada da seguinte forma:

- Tomaram-se alíquotas de 200 mL de solução e transferiram para 5 erlenmeyer contendo, cada um, 3g de adsorvente.

- O pH foi ajustado em torno de 6,0 com soluções de NaOH 0,1mol/L e HCl 0,1mol/L.
- Os frascos foram colocados num shaker ,sob agitação a 125 rpm.
- A cada hora, retirava-se um erlenmeyer do banho, centrifugava-se e determinava-se, através do espectrofotômetro HACH modelo DR-2010, a concentração de cada cátion remanescente na solução. Os comprimentos de ondas para leitura de absorbância dos metais foi utilizado de acordo com o manual: Procedures Manual – Spectrophotometer DR-2010 (HA. CH Company, 1997). Os ensaios foram realizados para os quatro adsorventes utilizados.

#### **4.2.1.2 – Isoterma do equilíbrio de adsorção**

Pesava-se em balança analítica 6 amostras diferentes de cada adsorvente as quais eram transferidas para frascos erlenmeyer de 125 mL. As massas variavam de cerca de 0,5g de um frasco para outro, sendo a menor massa cerca de 0,5g e a maior, em torno de 3,0g. Adiciona-se a cada frasco com o adsorvente 100mL da solução contendo o metal de concentração pré-determinada.

Os frascos eram fechados com rolhas envolvida em filme de polietileno para evitar contaminação. Media-se o pH de cada frasco e ajustava-se para pH em torno de 6,0 com HCl mol/L ou NaOH mol/L.

Os frascos eram colocados em bandeja no interior de um banho termostaticado. Os ensaios foram realizados em três temperaturas diferentes: 25°C, 30°C e 35°C.

Após 8 horas de agitação, a 125 rpm, centrifugava-se cada frasco e a determinação do metal remanescente na solução era procedida, utilizando-se um espectrofotômetro HACH modelo DR-2010.



## 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 – Caracterização dos Adsorventes

A tabela 5.1 apresenta os resultados dos testes de caracterização dos adsorventes.

Observa-se que o carvão “schungite” e carvão mineral ROM apresentam alto teor de cinzas e baixo percentual de carbono fixo, quando comparado ao carvão ativado comercial GAC. A área superficial do carvão ativado GAC é bem superior a do “schungite” e carvão mineral ROM. Porém, é a argila quem apresenta a maior área superficial entre os adsorventes utilizados. Não foi possível determinar a área superficial da argila com os instrumentos disponíveis, mas é possível concluir pela área total dos poros. No que se refere à composição química semi-quantitativa da matéria inorgânica verifica-se que o único adsorvente que apresenta ferro e enxofre como elemento majoritário é o carvão mineral ROM. O silício é elemento majoritário em todos os adsorventes utilizados neste trabalho e o alumínio apenas na argila e carvão mineral ROM.

O teste de acidez mostrou que o carvão mineral ROM, a argila e “schungite” apresentaram caráter ácido em água enquanto o carvão ativado GAC, foi o único que apresentou caráter básico.

**TABELA 5.1 – Caracterização dos adsorventes**

	Carvão “schungite”	Carvão mineral	Carvão ativado comercial (GAC)	Argila ativada	
Carbono Fixo %	31,0	49,7	86,9	—	
Cinzas %	63,7	40,9	8,7	—	
Matéria volátil %	2,3	9,4	4,4	—	
Área Superficial	11,87 m <sup>2</sup> /g*	127,2 m <sup>2</sup> /g	1.228,1 m <sup>2</sup> /g	—	
Área total de poros, m <sup>2</sup> /g**	5,77	11,48	17,18	61,45	
Diâmetro médio dos poros (4V/A), μm**	0,0181	0,0102	0,01	0,0094	
Densidade, g/cm <sup>3</sup> **	2,36	1,65	1,44	1,68	
Composição da matéria mineral***	Elementos majoritários	Si	S, Fe, Si, Al	Si	Si, Al
	Elementos em pequeno percentual	Al, Mg, S, K, Fe	K, Ca, Ti, Zr	Fe, Na, Mg, Al, P, S, K, Ca	Fe, Ca, Na, K, Mn, Ti, Mg, P
	Elementos Traços	Na, P, Ca, Ti, Cu, W	Na, Mg, P, V, Cr, Mn, Ni, Zn, Sr	—	—
pH dos adsorventes em água	4,21	2,92	9,67	3,37	

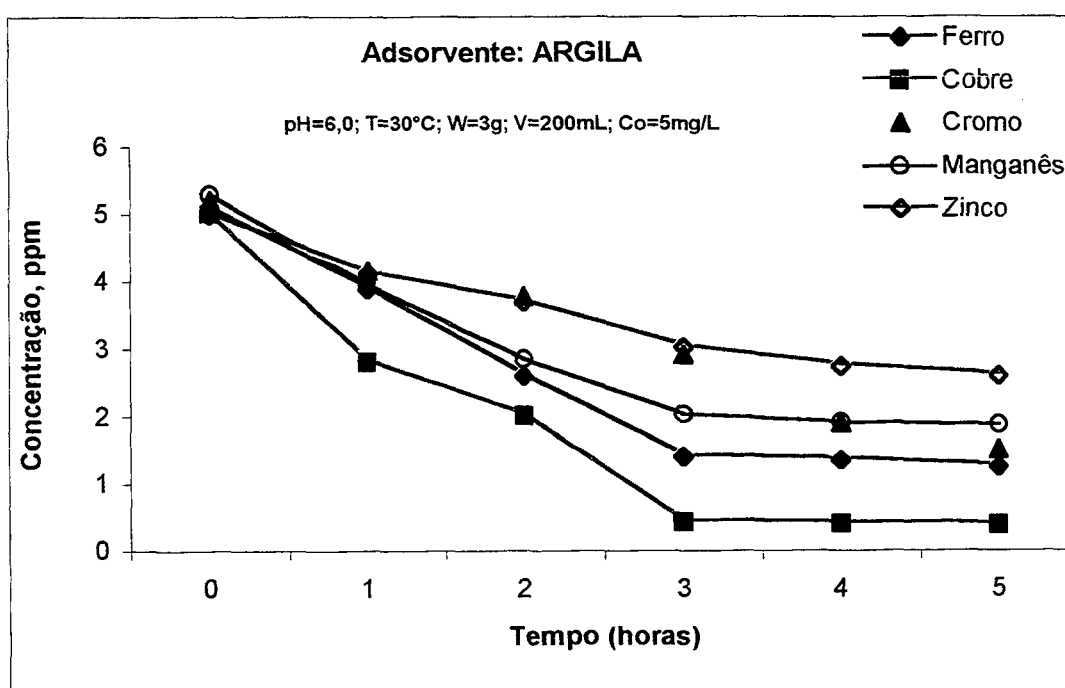
\* Fornecida pelo fabricante (área BET);

\*\* Determinado por porosimetria de mercúrio;

\*\*\* Determinado por fluorescência de raio-x

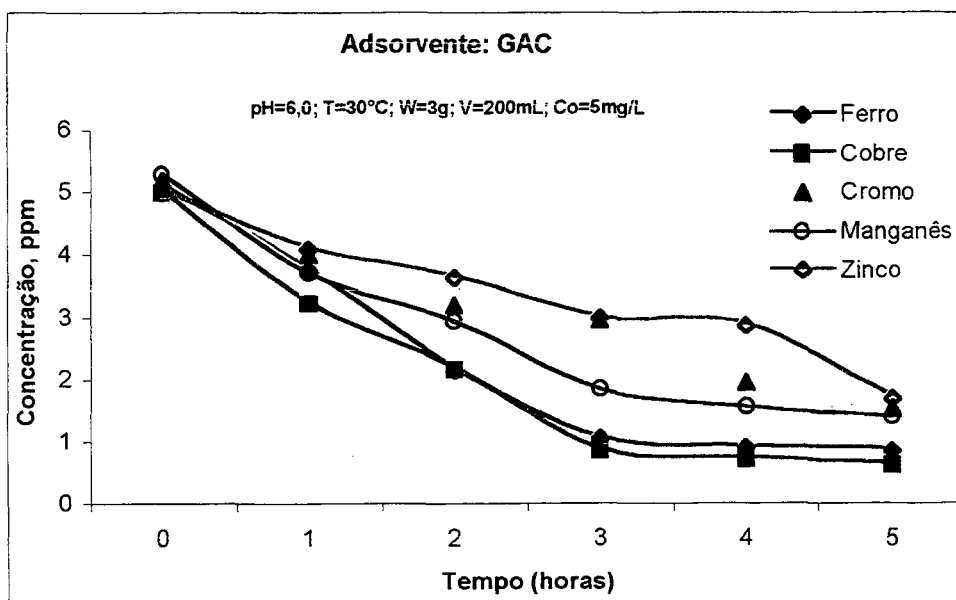
## 5.2 Cinética de Adsorção

Com o objetivo de avaliar o tempo necessário para se alcançar o equilíbrio termodinâmico da adsorção, foram realizados testes cinéticos de adsorção em batelada. As Figuras 5.1 a 5.4 apresentam os resultados cinéticos, onde se observa a diminuição da concentração, em fase aquosa, de cada metal em função do tempo, para os quatro adsorventes utilizados neste trabalho.



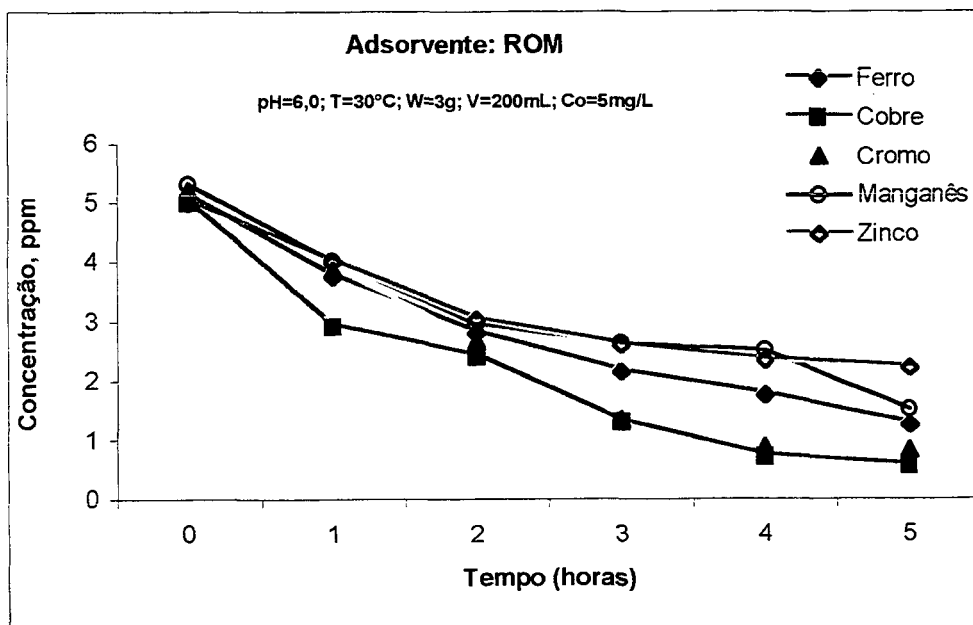
**FIGURA 5.1 – Cinética de adsorção dos metais: Fe, Cu, Cr, Mn e Zn sobre Argila ativada**

$$\text{Cu} > \text{Mn} \cong \text{Fe} > \text{Cr} > \text{Zn}$$



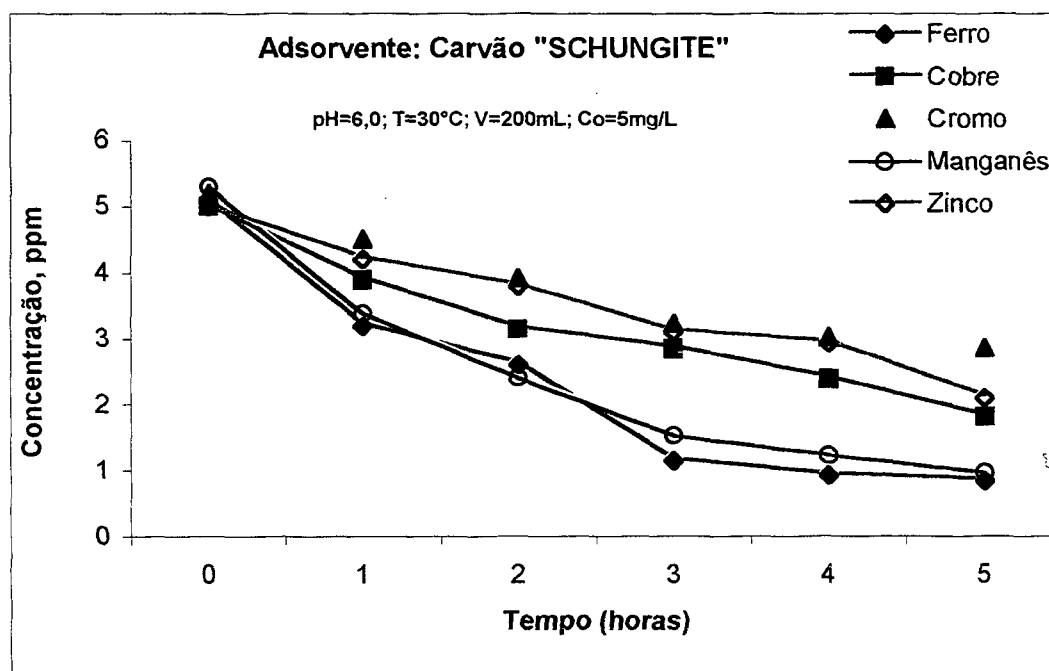
**FIGURA 5.2 – Cinética de adsorção dos metais: Fe, Cu, Cr, Mn e Zn sobre Carvão GAC**

$$\text{Cu} \cong \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Cr} > \text{Zn}$$



**FIGURA 5.3 – Cinética de adsorção dos metais: Fe, Cu, Cr, Mn e Zn sobre Carvão ROM**

$$\text{Cu} \cong \text{Cr} > \text{Fe} \cong \text{Mn} > \text{Zn}$$



**FIGURA 5.4 – Cinética de adsorção dos metais: Fe, Cu, Cr, Mn e Zn sobre Carvão “schungite”**

$$\text{Mn} \cong \text{Fe} > \text{Cu} \cong \text{Zn} > \text{Cr}$$

Observa-se, através das Figuras 5.1 a 5.4, que o maior percentual de adsorção ocorre num período de 3 horas e, portanto, no caso de um filtro ou tanque, um tempo de 4 horas para o contato entre a água e o adsorvente é suficiente para obter bons resultados.

De um modo geral a capacidade de adsorção seguiu a seguinte ordem:

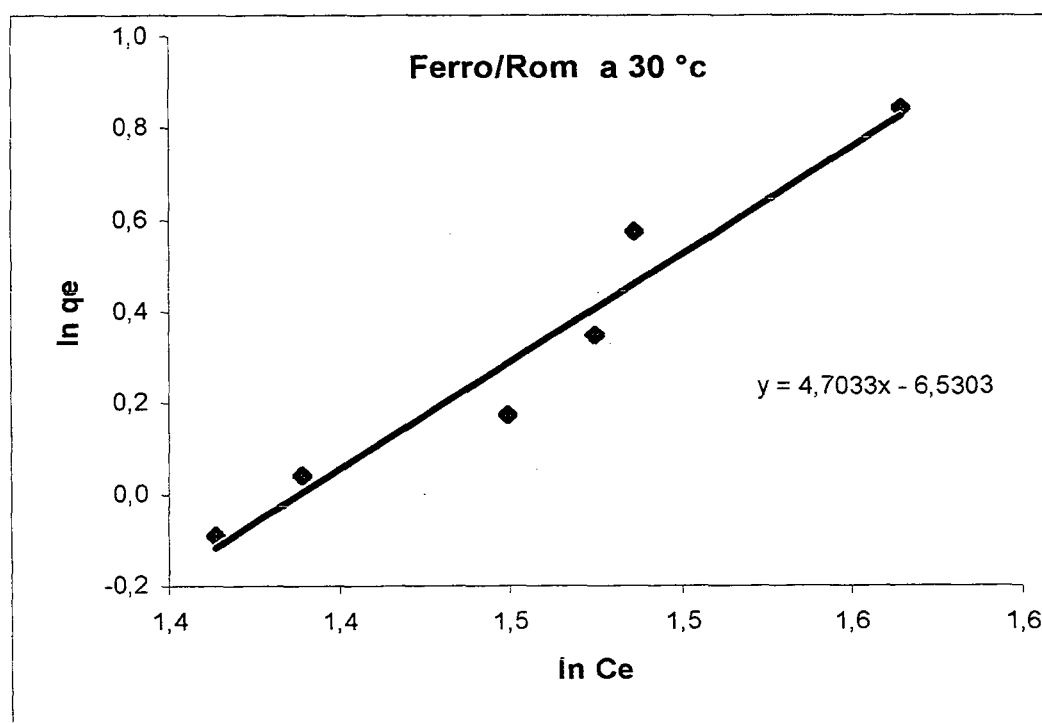
$$\text{Cu} > \text{Fe} \approx \text{Mn} > \text{Cr} > \text{Zn}$$

Estes resultados cinéticos devem estar relacionados com a mobilidade dos íons. Considerando que em  $\text{pH}=6,0$ , o  $\text{Cu(II)}$  encontra-se na forma isolada  $\text{Cu}^{2+}$  (Figura 3.4), ao passo que os íons zinco encontram-se particionados entre as formas  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(OH)}^+$  (Figura 3.3), é de se esperar que a mobilidade dos íons cobre seja maior do que a dos íons zinco, que estão entre os extremos da cinética de adsorção, ou seja, a adsorção de cobre é mais rápida do que a dos demais íons.

O ROM apresentou uma rápida cinética de adsorção, provavelmente pela combinação dos efeitos de baixa microporosidade e alta afinidade superficial, como será discutido no Capítulo 5.2.

### 5.3 – Termodinâmica de Adsorção

Com o objetivo de avaliar comparativamente a capacidade de adsorção dos diferentes materiais, foram realizados os testes de equilíbrio de adsorção, às temperaturas na faixa de 25°C a 35°C. Os resultados experimentais foram ajustados aos modelos teóricos de Langmuir, Freundlich ou BET, de modo a obter os parâmetros de cada modelo, observando-se que os coeficientes de correlação fossem os mais próximos de 1,0. Um exemplo avaliação dos parâmetros é mostrado na Figura 5.5



**FIGURA 5.5 – Gráfico típico de forma linearizada da equação de Freundlich**

### 5.3.1 – Remoção do Ferro

As Figuras 5.6 a 5.8 mostram a relação entre as quantidades de íons ferro adsorvidas por unidade de massa de adsorvente e a concentração de equilíbrio a 25°C, 30°C e 35°C.

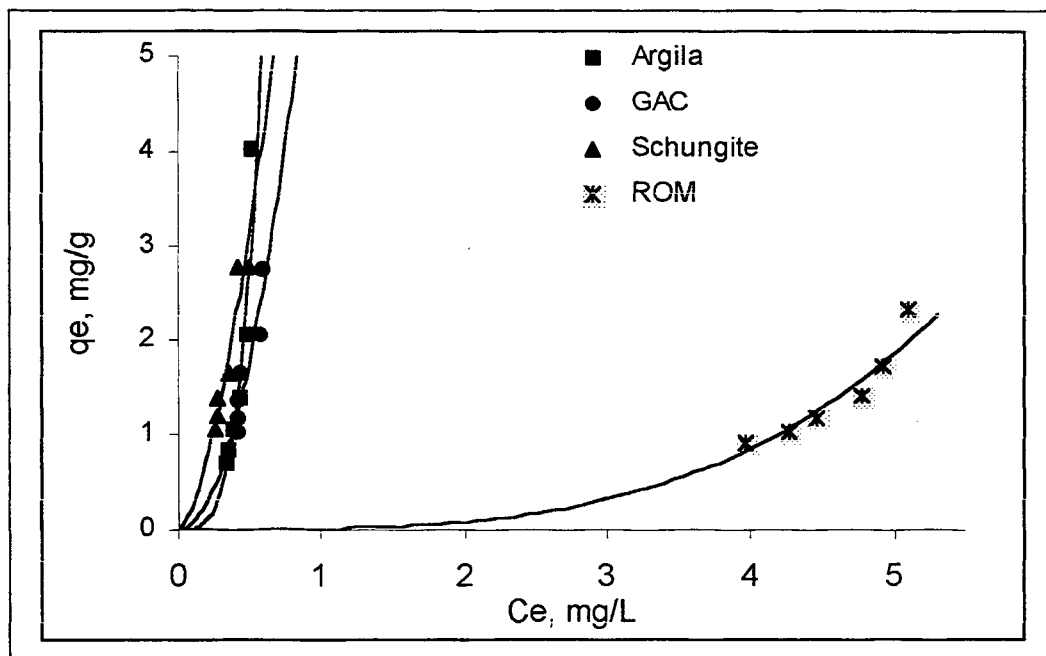


FIGURA 5.6 – Isotermas de Adsorção de Ferro sobre diversos Adsorventes a 25°C

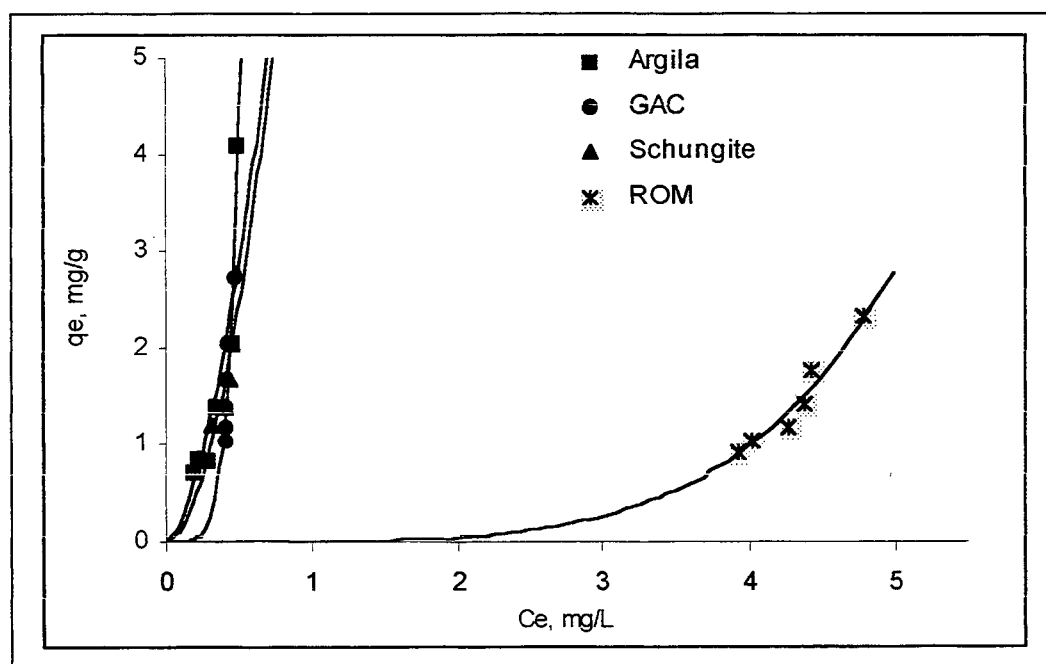
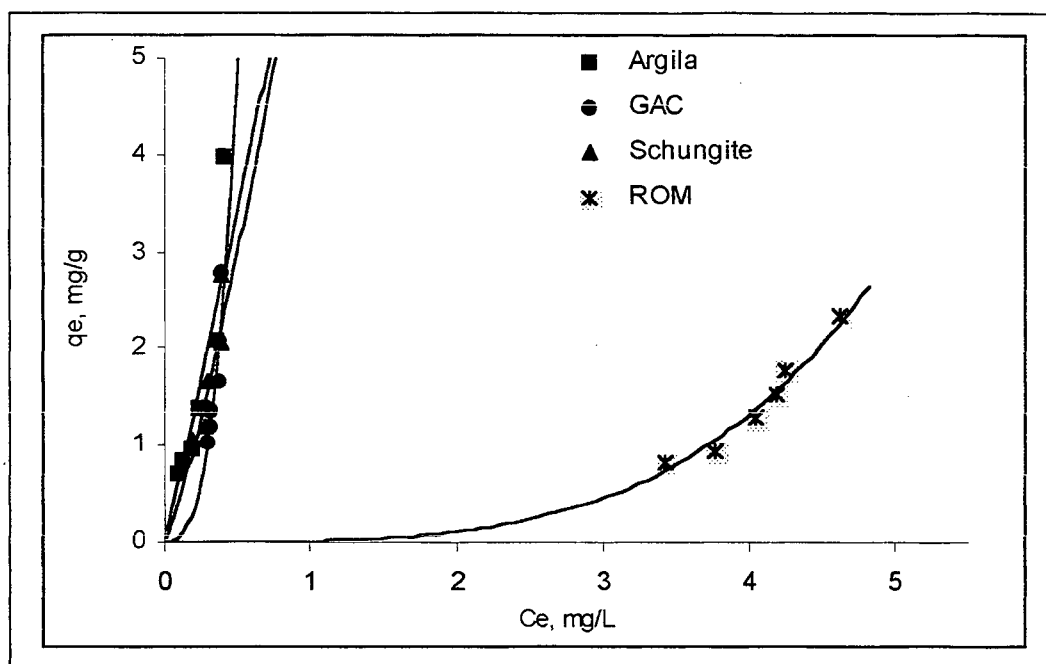


FIGURA 5.7 – Isotermas de Adsorção de Ferro sobre diversos Adsorventes a 30°C



**FIGURA 5.8 – Isotermas de Adsorção de Ferro sobre diversos Adsorventes a 35°C**

De acordo com a classificação de isotermas de adsorção, em geral às isotermas são classificadas como do tipo V (Ciola, 1981). Neste caso os modelos teóricos de Langmuir e Freundlich são geralmente aplicados. Porém, quando os dados experimentais não se ajustam a esses modelos, geralmente utiliza-se o modelo de BET, muitos sugerem o modelo a ser utilizado.

Os parâmetros ajustados aos dados experimentais de ferro sobre os adsorventes usados são mostrados na tabela 5.2.

**TABELA 5.2 - Parâmetros de Langmuir e Freundlich**

	n	k	qmax, mg/g	$b_{\text{Langmuir}}$	$R_L$	Langmuir	Freundlich
Fe Rom 25°C	0,287	0,0068	-0,548	-0,046	-3,220	NA	A
Fe Rom 30°C	0,213	0,0014	-0,382	-0,026	3,970	NA	A
Fe Rom 35°C	0,269	0,0075	-0,479	-0,042	-5,666	NA	A
Fe Argila 25°C	0,275	34,3190	-0,569	-0,536	-0,071	NA	A
Fe Argila 30°C	0,614	8,9298	-0,985	-1,493	-0,024	NA	A
Fe Argila 35°C	0,979	6,9490	-1,020	-1,843	-0,020	NA	A
Fe GAC 25°C	0,502	7,1642	-1,721	-2,979	-0,012	NA	A
Fe GAC 30°C	0,184	176,020	-0,495	-0,430	-0,090	NA	A
Fe GAC 35°C	0,351	33,135	-0,537	-0,584	-0,064	NA	A
Fe "Schungite" 25°C	0,634	9,4432	-3,263	-10,617	-0,003	NA	A
Fe "Schungite" 30°C	0,543	8,7731	-3,499	-11,243	-0,003	NA	A
Fe "Schungite" 35°C	0,826	6,8750	-2,218	-6,515	-0,005	NA	A

A:aplicável; NA: Não aplicável

Observa-se pelos parâmetros determinados na tabela 5.2 que o modelo de Langmuir não é aplicável para nenhum dos adsorventes, conforme descrito no item 3.4.5.3 p.39.

Os valores do expoente “n” da isoterma de Freundlich situam-se fora do intervalo  $1 < n < 10$ , indicando isotermas desfavoráveis (Fritz & Schlunder, 1981). Esse comportamento é observado em todas as isotermas referente aos dados experimentais figura 5.6 a 5.8.

Observa-se que as capacidades de adsorção de íons ferro sobre a argila, sobre carvão “schungite” e sobre carvão ativado comercial (GAC) são aproximadamente iguais, enquanto que o carvão mineral oxidado (ROM) mostrou uma capacidade de adsorção muito inferior aos demais adsorventes..

Há que salientar que o carvão mineral ROM é o adsorvente que possui maior conteúdo de ferro em sua composição (Tabela 4.1), em relação aos demais adsorventes e este fato pode estar determinando sua baixa capacidade de adsorção.

A capacidade de adsorção de argilas é resultado da carga negativa na estrutura dos finos grãos dos minerais silicatos. Esta carga é neutralizada pela adsorção de espécies positivamente carregadas, dando às argilas a habilidade de atrair cátions. Dentre as argilas, as montmorilonitas tem os menores cristais, item 3.4.7.2, as mais altas áreas superficiais e a mais alta capacidade de troca iônica (Adrian *et al.*, 1999).

Para fazer uma estimativa da carga superficial, a determinação do pH em água de cada adsorvente foi realizada e os resultados são mostrados na Tabela 5.1.

Como os testes experimentais foram conduzidos em pH igual a 6,0, é possível analisar os dados da Tabela 5.2 e inferir que os adsorventes ROM, schungite e argila, devem possuir carga superficial negativa, adequada para a remoção de cátions em solução aquosa, ao passo que o GAC deve possuir carga superficial positiva. Então, os efeitos combinados de área superficial disponível para adsorção e da carga superficial podem explicar a ordem de capacidade de adsorção de ferro dos adsorventes:

$$\text{Argila} \approx \text{GAC} \approx \text{“schungite”} \gg \text{ROM.}$$

Esse comportamento foi observado para todas as temperaturas. Verifica-se que na faixa de temperatura estudada não há variações significativas nos resultados de adsorção.



### 5.3.2 – Remoção de Manganês

As Figuras 5.9 a 5.11 mostram a relação entre as quantidades de íons  $Mn^{7+}$  adsorvidas por unidade de massa de adsorvente e a concentração de equilíbrio a 25°C, 30°C e 35°C.

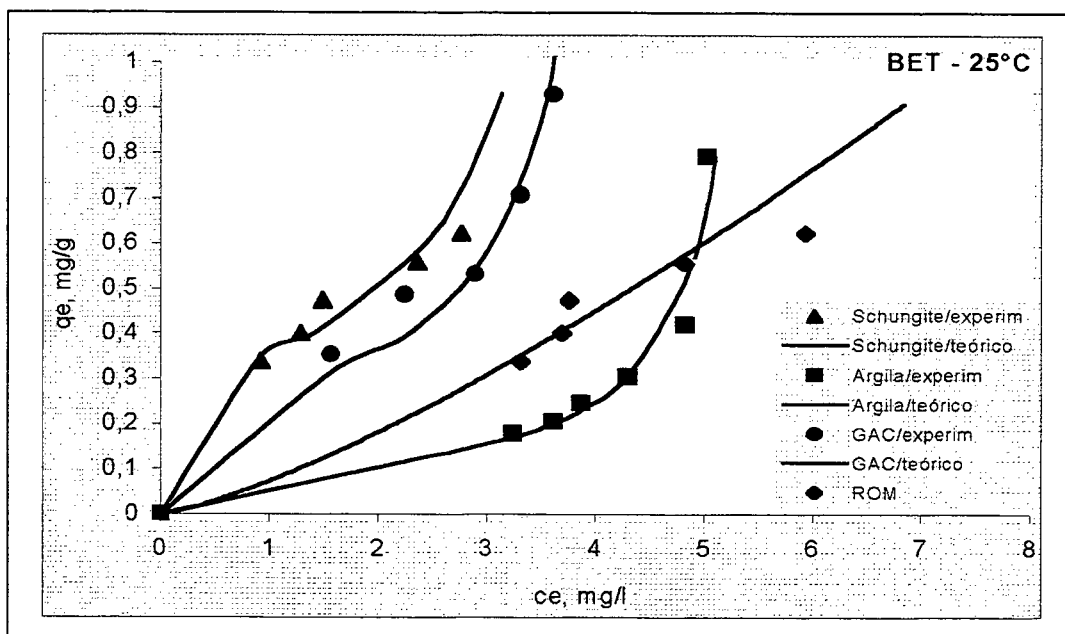


FIGURA 5.9 – Adsorção de  $Mn^{7+}$  sobre diversos adsorventes a 25°C

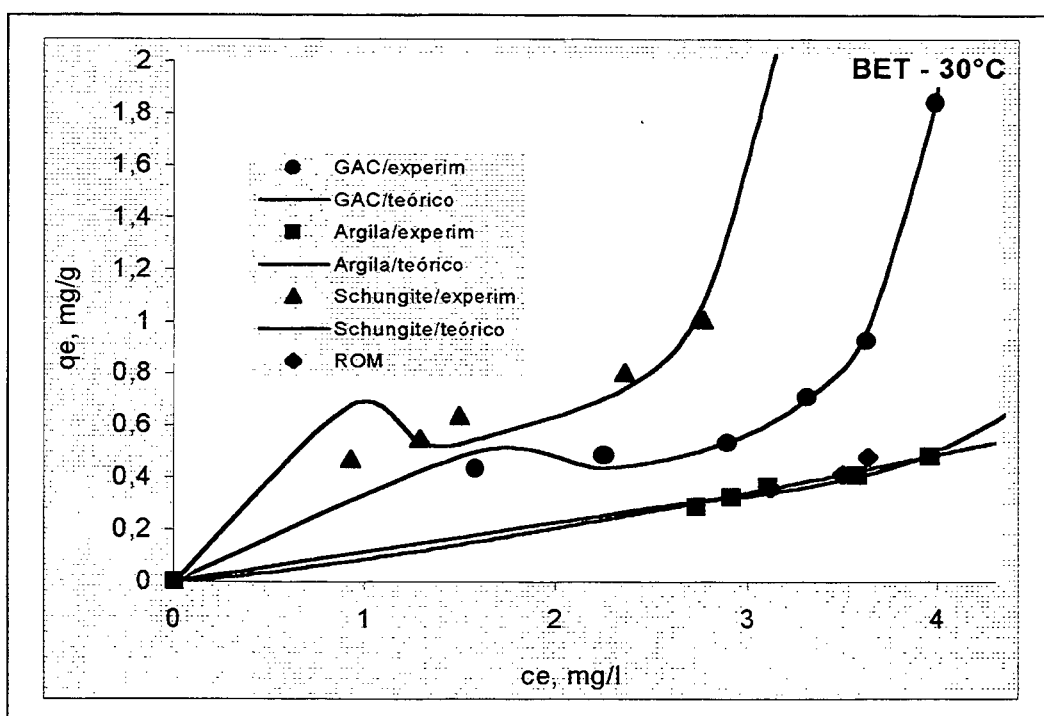


FIGURA 5.10 – Adsorção de  $Mn^{7+}$  sobre diversos adsorventes a 30°C

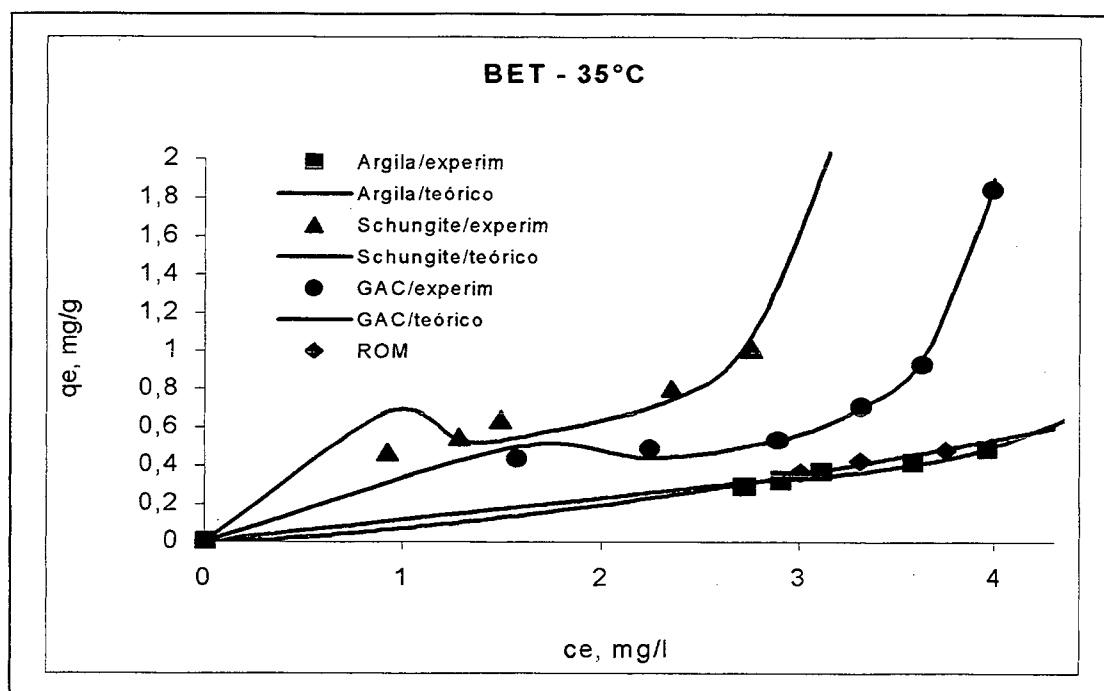


FIGURA 5.11 – Adsorção de  $Mn^{7+}$  sobre diversos adsorventes a 35°C

A tabela 5.3 apresenta os parâmetros de Langmuir e Freundlich para adsorção do  $Mn^{7+}$  sobre os diversos adsorventes enquanto a tabela 5.4 mostra os parâmetros do isoterma de BET ajustados aos dados experimentais do  $Mn^{7+}$  sobre os adsorventes argila ativada, carvão GAC e “schungite”.

TABELA 5.3 - Parâmetros de Langmuir e Freundlich para a adsorção de  $Mn^{7+}$

	N	K	qmax, mg/g	$b_{Langmuir}$	$R_L$	Langmuir	Freundlich
Mn Argila 25°C	---	---	-0,168	-0,004	1,048	NA	NA
Mn Argila 30°C	---	---	-1,440	-0,119	-3,945	NA	NA
Mn Argila 35°C	---	---	-0,802	-0,063	2,939	NA	NA
Mn GAC 25°C	---	---	-2,300	-0,430	-0,284	NA	NA
Mn GAC 30°C	---	---	-1,770	-0,402	-0,311	NA	NA
Mn GAC 35°C	---	---	1,077	0,473	0,168	NA	NA
Mn Schungite 25°C	---	---	181,81	78,81	0,001	NA	NA
Mn Schungite 30°C	---	---	-17,361	-7,287	-0,013	NA	NA
Mn Schungite 35°C	---	---	7,616	3,778	0,025	NA	NA
Mn Rom 25°C	0,764	0,0732	-1,938	-0,175	-1,189	NA	A
Mn Rom 30°C	0,801	0,0865	-2,393	-0,240	-0,658	NA	A
Mn Rom 35°C	0,677	0,0694	-1,387	-0,132	-2,581	NA	A

A= aplicável; NA= não aplicável

**TABELA 5.4 - Parâmetros da isoterma de BET para a adsorção de Mn<sup>7+</sup>**

Adsorvente	Temperatura(°C)	Q (mg/g)	Cs (mg/l)	b
Argila	30	0,102	5,45	-8,04
	35	0,123	5,45	-4,88
Schungite	25	0,224	3,55	-5,15
	30	0,228	3,30	-6,04
	35	0,200	3,10	5,39
GAC	25	0,153	4,36	-3,39
	30	0,160	3,70	-2,63
	35	0,159	4,10	-5,75

A capacidade de adsorção do Mn<sup>7+</sup> é menor que para os íons Fe<sup>2+</sup>, como observado nos valores de K<sub>F</sub> (figuras 5.2 e 5.3). Esta relação pode ser atribuída pela diferença de eletronegatividade dos elementos metálicos (Allred, 1961), juntamente com o raio iônico das espécies hidratadas (Nightingale, 1959).

Os dados experimentais de adsorção de Mn<sup>7+</sup> não se ajustaram adequadamente ao modelo de Langmuir e Freundlich, ajustando-se bem ao modelo de BET, de adsorção em multicamada, exceto o adsorvente ROM que teve ajuste melhor ao modelo de Freundlich (tabela 5.3 a tabela 5.4), pela tabela 5.4 observa-se boa capacidade de adsorção do Mn<sup>7+</sup> sobre todos os adsorventes.

Assim como observado na remoção de ferro, a ordem de adsorção de manganês ocorre de maneira semelhante para os adsorventes argila, carvão “schungite” e GAC, como observado pela comparação das capacidades da monocamada Q Tabela 5.4, enquanto que a adsorção sobre ROM ocorre em menor extensão.

### 5.3.3 – Remoção de Cromo

A adsorção de cromo em águas e efluentes tem sido extensivamente estudada. A principal ênfase nos trabalhos tem sido a busca de adsorventes alternativos, de modo a se reduzir os custos de tratamento, e a possibilidade de se realizar a adsorção/redução CrVI/CrIII simultaneamente.

As Figuras 5.12 a 5.14, apresentam a remoção do cromo (VI) a 25°C, 30°C e 35°C.

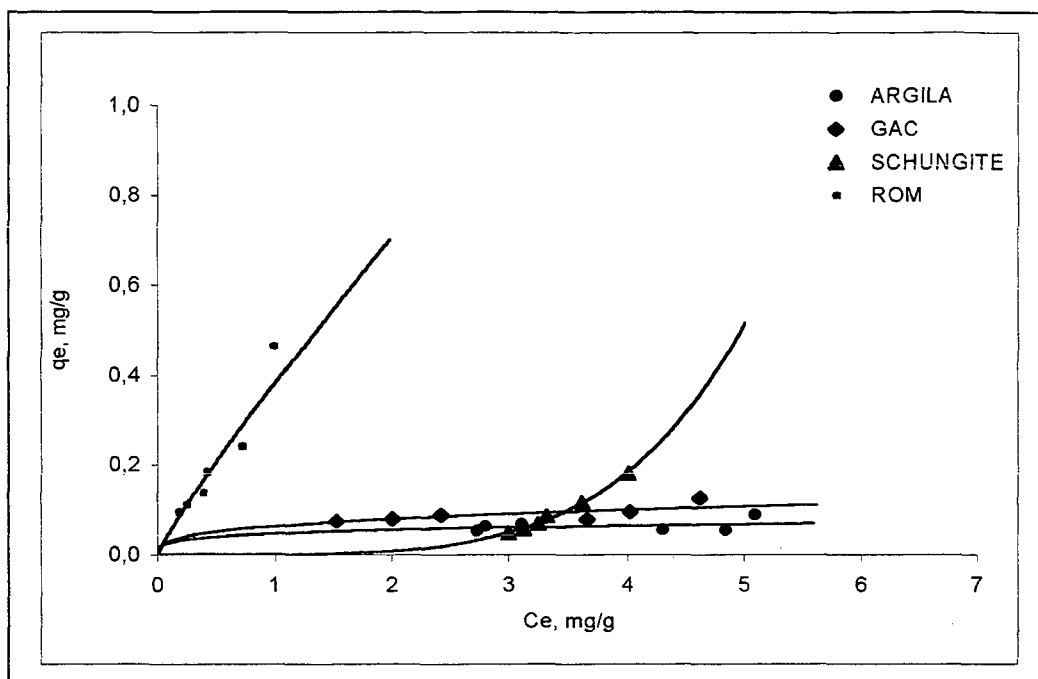


FIGURA 5.12 – Adsorção de Cromo (VI) sobre diferentes adsorventes a 25°C

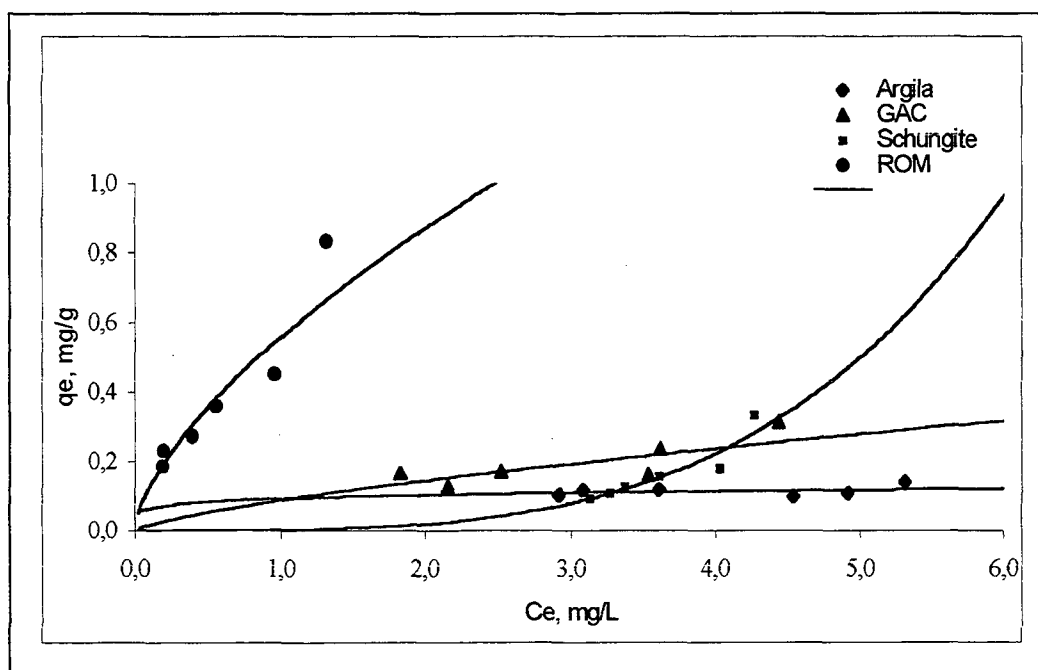
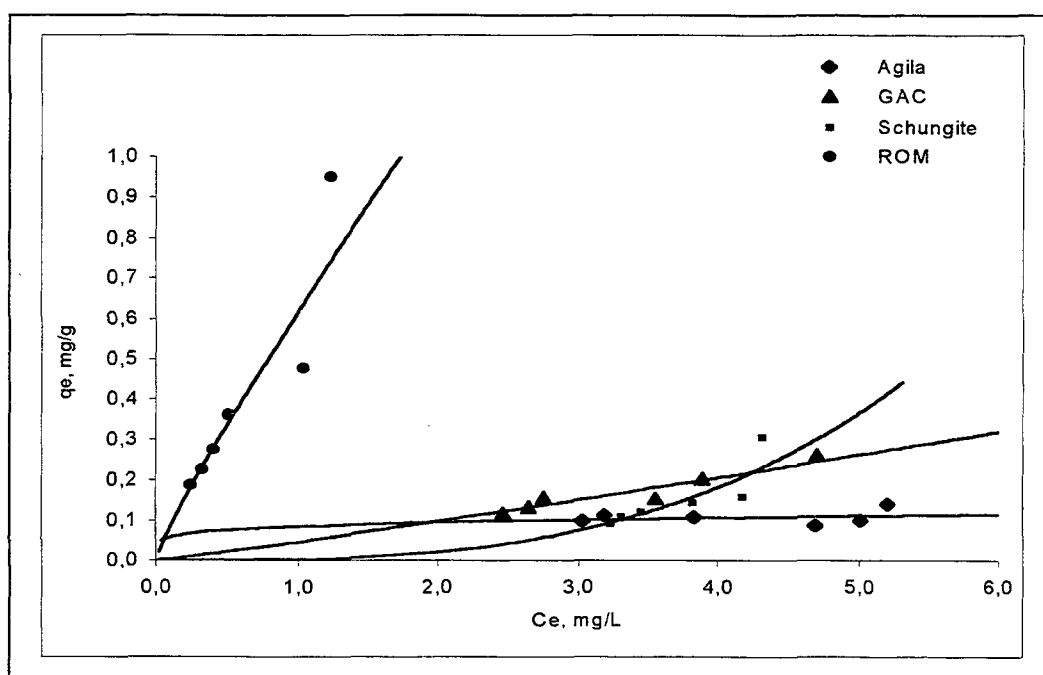


FIGURA 5.13 – Adsorção de Cromo (VI) sobre diferentes adsorventes a 30°C



**FIGURA 5.14 – Adsorção de Cromo (VI) sobre diferentes adsorventes a 35°C**

A tabela 5.5 apresenta os parâmetros ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich para a remoção do cromo(VI) a 25°C

**TABELA 5.5 – Parâmetros de Langmuir e Freundlich para a adsorção de CrVI, a 25°C**

	N	$K_F$	$q_{max}$ , mg/g	$b_{Langmuir}$	$R_L$	Langmuir
Argila	4,062	0,0451	0,082	0,006	0,968	A
GAC	3,078	0,0631	0,140	0,012	0,932	A
Schungite	0,219	0,0003	-0,026	0,000	1,001	NA
ROM	1,135	0,3826	2,882	1,301	0,114	A

Observa-se nas Figuras 5.12 a 5.14 que o ROM apresenta alta capacidade para remoção de CrVI, quando comparada com os demais adsorventes, sendo que a ordem de capacidade de remoção observada é:

$$ROM \gg GAC \approx Argila > \text{“Schungite”}.$$

Esta ordem de capacidade de remoção de Cr IV contrasta com os resultados previamente discutidos na remoção de  $Fe^{2+}$  e  $Mn^{7+}$ .



Um dos aspectos a ser considerado é o grau de oxidação superficial, quando se compara os três adsorventes carbonosos. Como o carvão ROM foi previamente oxidado, antes dos testes de adsorção, é provável que este possua grande quantidade de grupos oxigenados superficiais e, como mostrado por Matsumura & Takahash (1979) , Papirer & Guyon (1978) e Aggarwal *et al.* (1999), a presença de grupos oxigenados não ácidos na superfície dos carvões (quinonas) pode causar a redução de Cr VI para Cr III e melhorar a adsorção de Cromo total.

O carvão GAC também possui elevado grau de oxidação, uma vez que se refere a carvão vegetal ativado por vapor de água. Porém, conforme a Tabela 5.1, existe grande diferença da carga superficial desses dois adsorventes, no entanto a adsorção pode estar relacionada com a quantidade de tipos de grupos superficiais. Segundo Narayana & Krishnaiah (1989) e Ouki & Newfeld (1989), a remoção de Cr VI aumenta significativamente em pH ácido, onde ocorre a redução do CrVI para CrIII e, como mostrado na Tabela 5.1, a superfície do carvão ROM é a mais ácida de todos os adsorventes.

Observa-se que a remoção de CrVI sobre schungite tem comportamento diferente do que sobre os demais adsorventes, ou seja, tem comportamento de isoterma desfavorável.

Uma vez que durante a adsorção de cromo VI pode haver a sua redução para CrIII (Narayana & Krishnaiah, 1989); (Ouki & Newfeld, 1989), foram realizadas análises de cromo hexavalente e cromo total, nos ensaios a 30°C e 35°C. As isotermas de adsorção são mostradas nas Figuras 5.15 e 5.16.

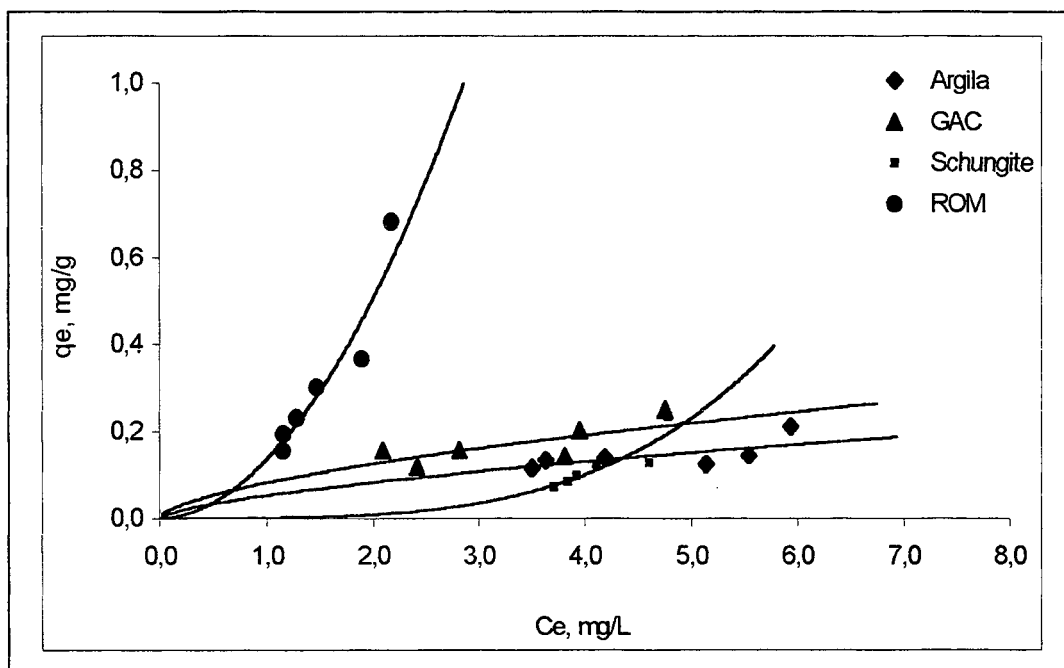


FIGURA 5.15 – Adsorção de Cromo Total sobre diferentes adsorventes a 30°C

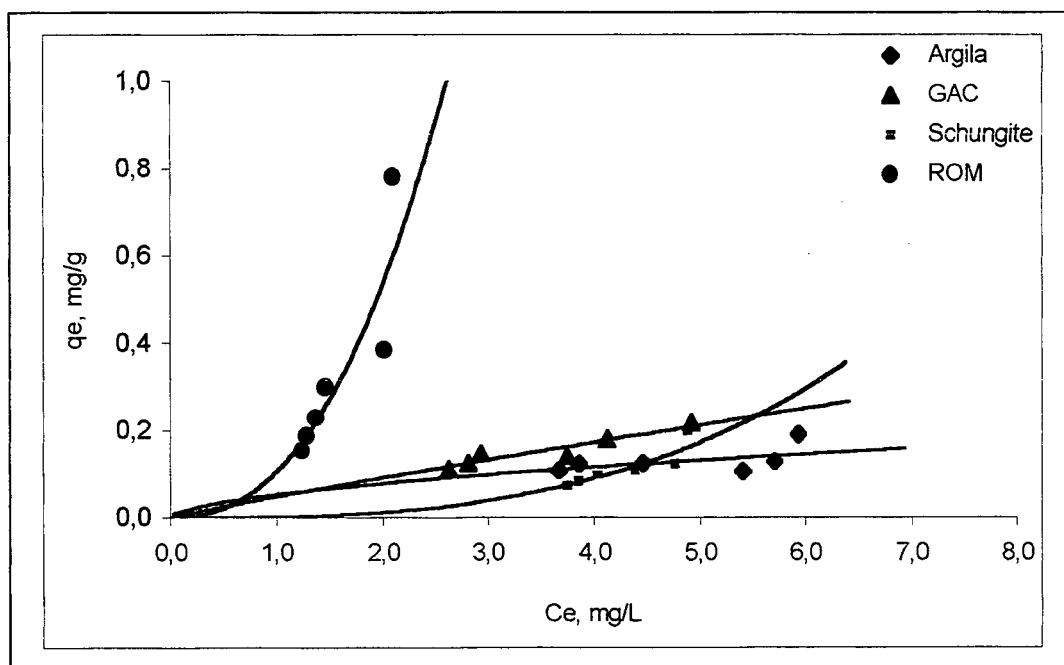


FIGURA 5.16 – Adsorção de Cromo Total sobre diferentes adsorventes a 35°C

A Tabela 5.6 e 5.7 mostra o percentual relativo da concentração de CrVI e CrIII remanescentes na solução aquosa, no equilíbrio, para os diferentes adsorventes, a 35°C e 30°C.





TABELA 5.6 – Razão CrVI/CrIII remanescentes na solução após adsorção à 35°C

CARVÃO ATIVADO		ROM		ARGILA		SCHUNGITE	
% Cr VI	Cr III	Cr VI	Cr III	Cr VI	Cr III	Cr VI	Cr III
95,7	6,5	60,6	39,4	89,4	10,6	89,3	10,7
94,4	8,3	50,5	49,5	88,8	11,2	87,6	12,4
94,9	7,1	38,1	61,9	88,3	11,7	87,8	12,2
94,2	10,3	30,5	69,5	86,2	13,8	86,0	14,0
94,3	12,4	17,2	82,8	84,6	15,4	85,2	14,8
93,9	10,7	16,5	83,5	83,2	16,8	84,4	15,6

TABELA 5.7 – Razão CrVI/CrIII remanescentes na solução após adsorção à 30°C

CARVÃO ATIVADO		ROM		ARGILA		SCHUNGITE	
% Cr VI	Cr III	Cr VI	Cr III	Cr VI	Cr III	Cr VI	Cr III
93,5	6,5	60,6	39,4	89,4	10,6	89,3	10,7
91,6	8,3	50,5	49,5	88,8	11,2	87,6	12,4
92,9	7,1	38,1	61,9	88,3	11,7	87,8	12,2
89,7	10,3	30,5	69,5	86,2	13,8	86,0	14,0
87,6	12,4	17,2	82,8	84,6	15,4	85,2	14,8
89,3	10,7	16,5	83,5	83,2	16,8	84,4	15,6

O carvão ROM é o adsorvente que provoca a redução de Cr VI para Cr III em maior extensão, como esperado, pois é o adsorvente que tem a superfície mais ácida Tabela 5.1. A redução de Cr VI para Cr III observada neste trabalho, explica a alta capacidade de adsorção observada, uma vez que, o ânion dicromato Cr VI seria repellido pela superfície do ROM negativamente carregada, porém sua redução para Cr<sup>3+</sup>, torna possível sua retenção na superfície em grande extensão.

O ajuste dos dados experimentais aos modelos teóricos, são mostrados na Tabela 5.8, para as temperaturas de 30°C e 35°C.

**TABELA 5.8 – Parâmetros de Langmuir e Freundlich para a remoção de Cr, a 30 e 35°C**

	N	k	Q <sub>max</sub> , mg/g	b <sub>Langmuir</sub>	R <sub>L</sub>	Mod. Langmuir
Argila 30°C	6,752	0,0912	0,135	0,022	0,883	A
Argila 35°C	5,999	0,0833	0,126	0,019	0,898	A
GAC 30°C	1,393	0,0872	0,863	0,070	0,704	A
GAC 35°C	0,920	0,0455	-1,792	-0,082	1,977	NA
Schungite 30°C	0,275	0,0014	-0,063	-0,001	1,005	NA
Schungite 35°C	0,320	0,0023	-0,074	-0,001	1,006	NA
Rom 30°C	1,554	0,5572	1,361	1,380	0,108	A
Rom 35°C	1,131	0,6148	3,457	2,555	0,061	A

Comparando-se os valores de capacidade máxima de Langmuir para a remoção de Cromo sobre ROM com demais resultados encontrados na literatura Tabela 2.9, pode-se observar que este é um adsorvente adequado para a remoção de cromo no tratamento de águas e efluentes, pois também permite a redução de Cr(VI) (mais nocivo) para Cr(III).

#### 5.3.4 – Remoção do Cobre

A remoção de cobre em solução aquosa foi avaliada para os 4 adsorventes utilizados neste trabalho, na faixa de temperatura de 25°C a 35°C. Os resultados experimentais são mostrados nas Figuras 5.17 a 5.19.

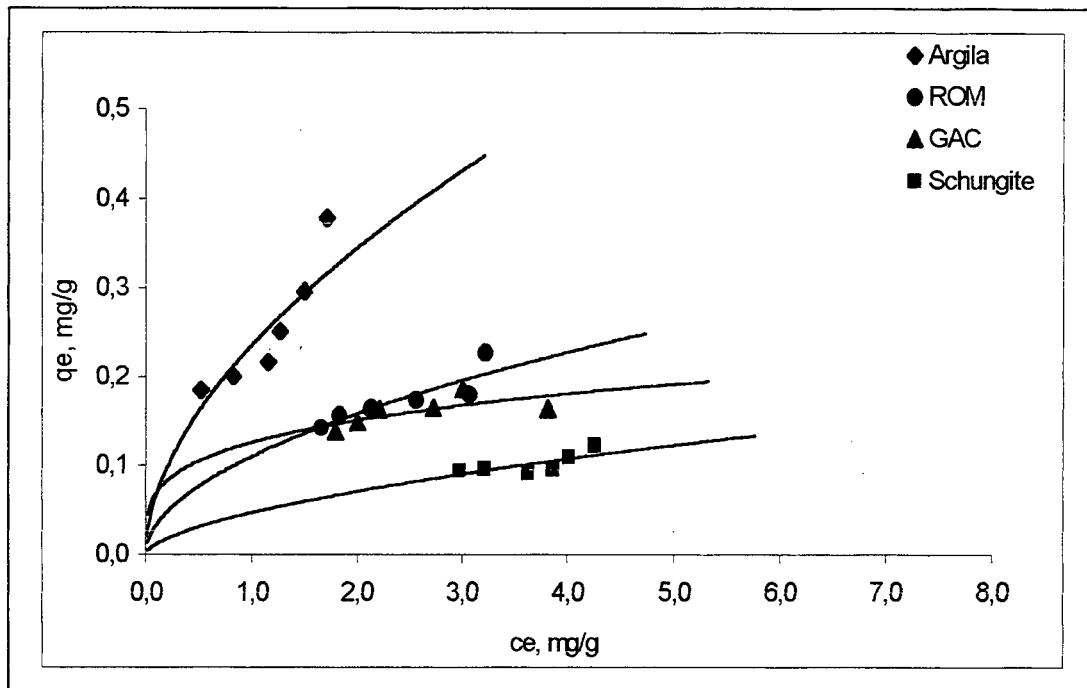


FIGURA 5.17 - Adsorção de Cobre sobre diferentes adsorventes a 25°C

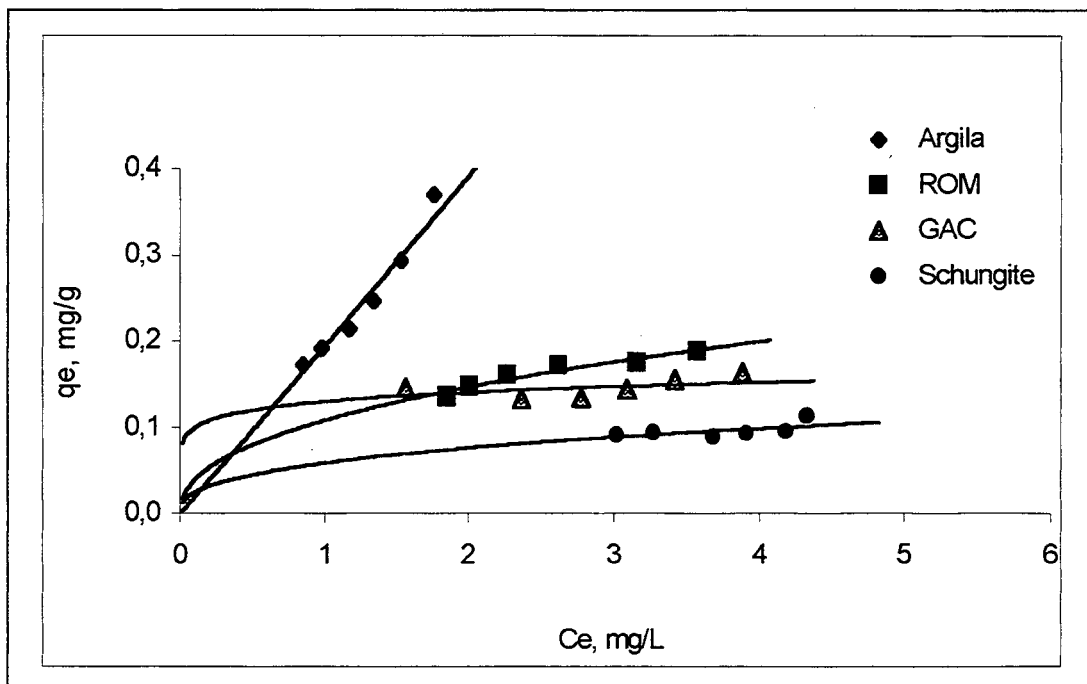
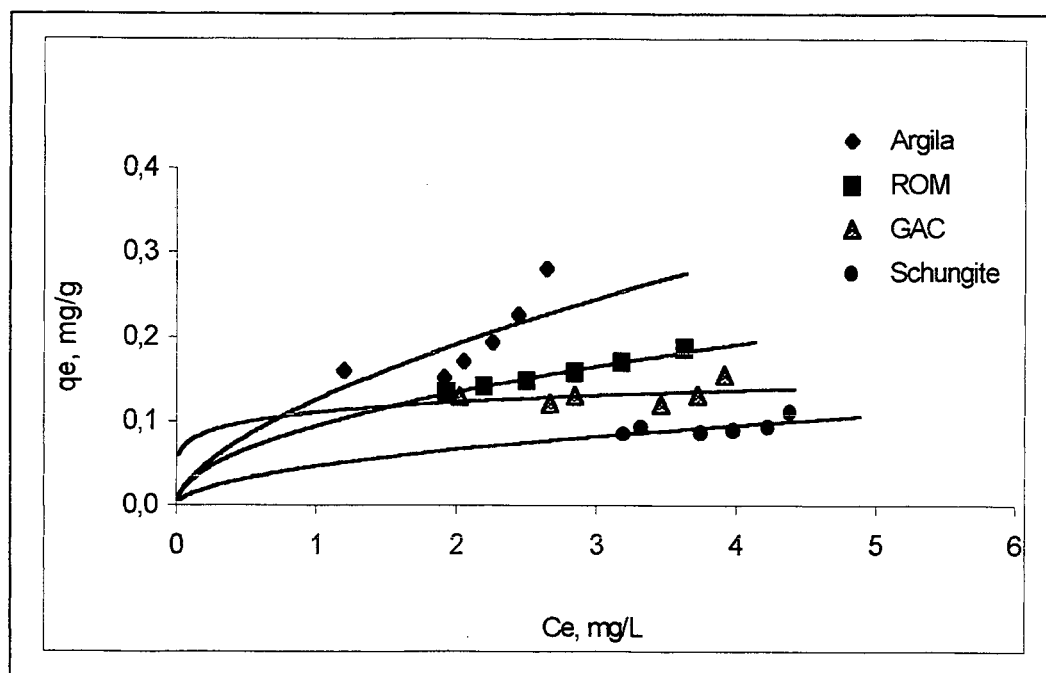


FIGURA 5.18 - Adsorção de Cobre sobre diferentes adsorventes a 30°C



**FIGURA 5.19 - Adsorção de Cobre sobre diferentes adsorventes a 35°C**

Observa-se que todas as isotermas tem comportamento favorável, sendo que a comparação dos valores da capacidade da monocamada calculada segundo o ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir apresentados na tabela 5.9, resulta a seguinte ordem de capacidade de adsorção:

$$\text{Argila} > \text{ROM} > \text{GAC} \approx \text{Schungite.}$$

**TABELA 5.9 – Parâmetros de Equilíbrio de adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  sobre os diversos adsorventes**

	N	K	Qmax, mg/g	B	RL	Langmuir
Argila 25°C	1,811	0,2347	0,665	0,241	0,430	A
Argila 35°C	1,641	0,1254	0,663	0,088	0,673	A
GAC 25°C	8,673	0,1298	0,203	0,062	0,745	A
GAC 30°C	6,519	0,1101	0,181	0,050	0,785	A
GAC 35°C	6,519	0,1101	0,163	0,035	0,837	A
Schungite 25°C	1,661	0,0465	0,277	0,012	0,937	A
Schungite 30°C	2,639	0,0583	0,161	0,010	0,946	A
Schungite 35°C	1,912	0,0461	0,203	0,009	0,952	A
Rom 25°C	1,907	0,1097	0,369	0,051	0,781	A
Rom 30°C	2,261	0,1080	0,290	0,043	0,808	A
Rom 35°C	1,969	0,0945	0,328	0,037	0,832	A

A adsorção do cobre foi eficiente sobre todos os adsorventes, o que pode ser explicado pelo fato desse íon apresenta-se na forma isolada tendo portanto um menor raio e facilitando sua entrada nos poros. A presença de grupos polares na superfície e área superficial também contribuíram para os resultados obtidos. A ordem de capacidade de adsorção observada para cobre é semelhante àquela observada para o ion  $Fe^{2+}$ , e efeitos semelhantes devem estar envolvidos, como discutido previamente, exceto pelo fato de que o carvão ROM não possui elevado conteúdo de cobre na sua composição

Comparando-se os valores de  $q_{max}$  obtidos neste trabalho, com outros trabalhos da literatura tabela 3.8, observa-se que a argila é um excelente material para remoção de cobre, seguida pelo carvão ROM.

### **5.3.5 – Remoção do Zinco**

Com a finalidade de analisar a capacidade de adsorção dos diferentes adsorventes, na remoção de zinco, foram realizados testes termodinâmicos para a adsorção deste metal e os dados experimentais foram ajustados aos modelos teóricos. As figura 5.20 a 5.22 e Tabela 5.9 mostram os resultados da adsorção do zinco sobre diversos adsorventes à 25°C, 30°C e 35°C.

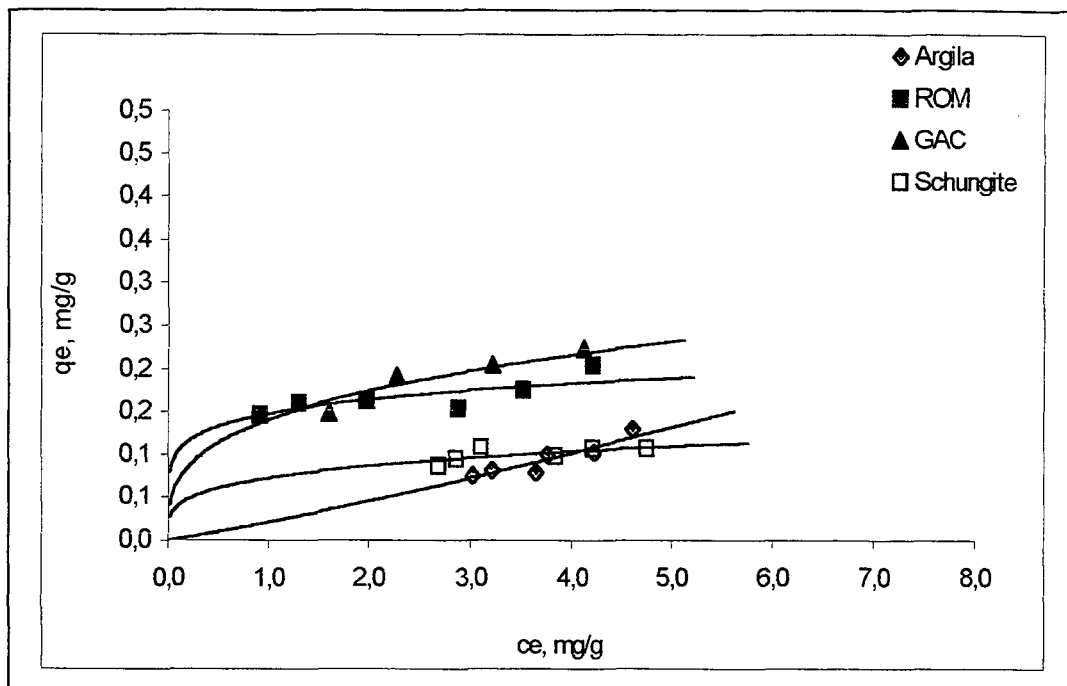


FIGURA 5.20 - Adsorção de Zinco sobre diferentes adsorventes a 25°C

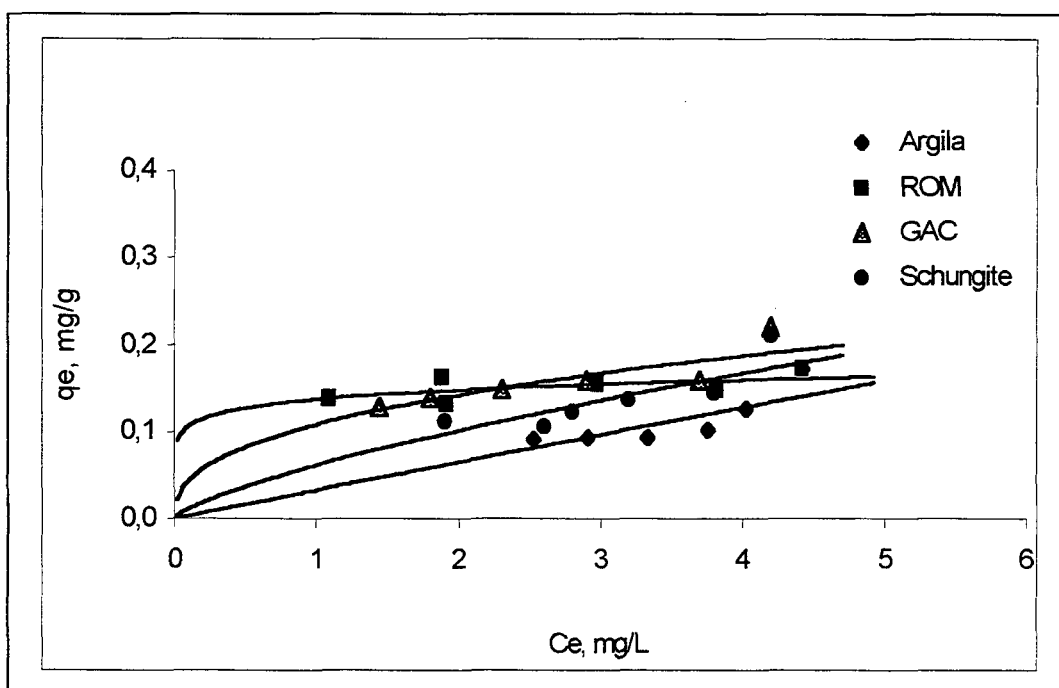
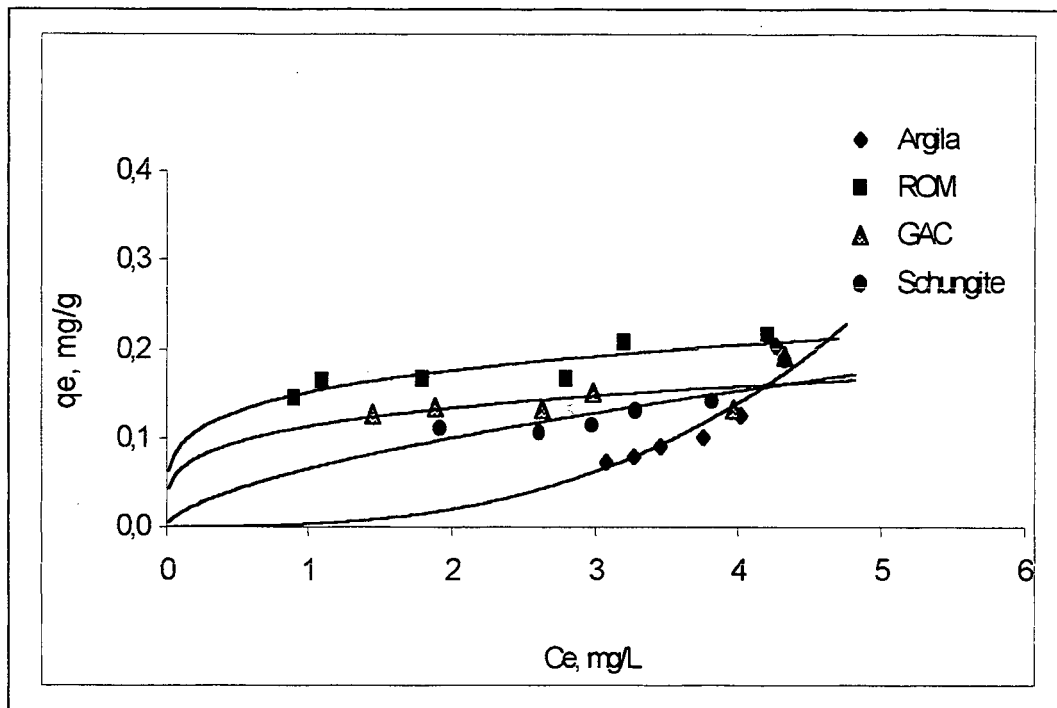


FIGURA 5.21 - Adsorção de Zinco sobre diferentes adsorventes a 30°C



**FIGURA 5.22 - Adsorção de Zinco sobre diferentes adsorventes a 35°C**

A ordem de capacidade de adsorção observada foi:

ROM  $\approx$  GAC > Argila  $\approx$  Schungite.

Essa ordem pode ser observada pelos parâmetros de Langmuir e Freundlich apresentados na tabela 5.1. A adsorção do  $Zn^{2+}$ , foi menor sobre todos os adsorventes, em relação aos demais íons estudados para todas as temperaturas. Isso pode ser atribuído ao raio hidratado e/ou formação de complexos no pH em que os testes foram realizado.

TABELA 5.10 – Parâmetros de Langmuir e Freundlich para a adsorção de  $Zn^{2+}$ 

	N	K	q <sub>max</sub> , mg/g	b	RL	Langmuir
Argila 25°C	0,856	0,0199	-0,528	-0,011	1,063	NA
Argila 30°C	1,026	0,0330	-9,823	-0,309	-1,568	NA
Argila 35°C	0,354	0,0027	-0,063	-0,001	1,004	NA
GAC 25°C	2,534	0,1397	0,133	0,015	0,926	A
GAC 30°C	4,115	0,1081	0,276	0,040	0,824	A
GAC 35°C	4,115	0,1129	0,196	0,040	0,826	A
Schungite 25°C	3,865	0,0717	0,210	0,080	0,702	A
Schungite 30°C	1,387	0,0614	0,643	0,037	0,837	A
Schungite 35°C	1,618	0,0650	0,439	0,026	0,877	A
Rom 25°C	6,435	0,1467	0,280	0,067	0,739	A
Rom 30°C	9,191	0,1370	0,174	0,085	0,689	A
Rom 35°C	4,613	0,1512	0,240	0,085	0,690	A

O zinco foi o metal menos adsorvido daqueles utilizados neste trabalho, sobre todos os adsorventes. Isso pode ser justificado pelo raio de hidratação e/ou formação de complexos, uma vez que no pH em que os testes foram realizados, existe uma partição entre  $Zn^{2+}$  e  $Zn(OH)^+$ , sendo que esta última espécie, deve possuir um raio iônico maior. Mesmo comparando com outros trabalhos da literatura tabela 3.8, observa-se que este metal foi pobremente adsorvido, através da comparação dos valores de q<sub>max</sub>, que são comparáveis àqueles da adsorção de ZnII sobre biomassa (Yin *et al.*, 1999).

Considerando o preço, a facilidade de obtenção e os resultados de adsorção obtidos nesse trabalho, conclui-se que o ROM é o adsorvente indicado para a remoção de íons  $Cr^{6+}$ ,  $Cu^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ , ao passo que a argila ativada montmorilonita é a mais indicada para a adsorção de  $Fe^{2+}$  e  $Mn^{7+}$ .

#### 5.4 – Influência da temperatura

A fim de analisar a influência da temperatura na capacidade de adsorção, foram realizados experimentos a diferentes temperaturas, com a finalidade de se calcular a entalpia de adsorção.

A Tabela 5.11 apresenta a entalpia de adsorção para cada metal nos diferentes adsorventes.



**TABELA 5.11 - Entalpia de Adsorção dos Metais sobre diversos adsorventes**

Metais/Adsorventes	H (kcal/mol)	Metais/Adsorventes	H (kcal/mol)
Fe/Rom	-1,61	Cr/GAC	-36,31
Fe/Argila	-32,70	Cr/Schungite	-8,65
Fe/GAC	-28,32	Cu/Rom	11,36
Fe/Schungite	5,75	Cu/Argila	2,99
Mn/Rom	-14,83	Cu/GAC	0,11
Mn/Argila	-10,02	Cu/Schungite	2,71
Mn/GAC	-2,58	Zn/Rom	35,46
Mn/Schungite	0,94	Zn/Argila	3,90
Cr/Rom	-11,24	Zn/GAC	11,07
Cr/Argila	5,82	Zn/Schungite	-0,53

A entalpia foi calculada pela equação de Clausius-Clapeyron utilizando o parâmetro k de Freundlich, uma vez que uma grande parte das isotermas são desfavoráveis e, então, o modelo de Langmuir não tem sentido fisicamente.

Os valores dos calores de reação são relativamente baixos, típicos de adsorção física. Resultados semelhantes tem sido reportados na literatura. O sinal negativo indica liberação de calor, processo exotérmico, enquanto o sinal positivo indica que calor é absorvido da vizinhança, adsorção endotérmica.

## 6.0 – SUGESTÕES

- Caracterizar os grupos superficiais dos adsorventes usados.
- Realizar os ensaios utilizando amostras de uma fonte real que tenha problemas de metais pesados, ao invés de soluções modelo, de modo a avaliar a influência de outros componentes como matéria orgânica, outros metais, etc.
- Considerando que a região do meio oeste catarinense apresenta solo argiloso, avaliar a possibilidade de produzir argila ativada na própria região.

## 7.0 – CONCLUSÕES

- A adsorção de ions  $Fe^{2+}$  sobre os adsorventes argila ativada montmorilonita, carvão ativado comercial (GAC) e “schungite” mostrou bons resultados exceto para o carvão mineral (ROM). Este fato pode estar relacionado com o elevado teor de ferro na composição deste carvão.
- A remoção de  $Cr^{6+}$  em solução aquosa apresentou excelente resultados sobre o adsorvente carvão mineral (ROM). A remoção de  $Cr^{6+}$  ocorre em maior extensão em adsorventes com superfícies ácidas, e remoção de  $Cr^{6+}$  se dá através de dois processos: adsorção e redução.
- A adsorção de  $Cu^{2+}$  apresentou bons resultados sobre todos os adsorventes neste trabalho, provavelmente por apresentar-se na forma isolada, em  $pH=6,0$  tendo uma maior mobilidade em solução aquosa. A capacidade de adsorção de cobre é semelhante àquela observada para  $Fe^{2+}$ .
- A adsorção de  $Zn^{2+}$  foi a menor sobre todos os adsorventes, em relação aos demais íons metálicos estudados para todas as temperaturas. Isso pode ser atribuído ao raio hidratado e/ou formação de complexos no  $pH$  em que os testes foram realizados.
- O  $pH$  é um fator importante a ser considerado porque modifica a carga superficial do adsorvente e a forma de hidratação dos metais..
- A variação de temperatura na faixa de  $25^{\circ}C$  à  $35^{\circ}C$ , não apresentou diferença significativa na capacidade de adsorção, e a entalpia de adsorção é baixa, caracterizando adsorção física.
- Considerando o preço, a facilidade de obtenção e os resultados de adsorção obtidos nesse trabalho, conclui-se que o adsorvente de menor viabilidade para a adsorção de cromo, cobre e zinco é o carvão mineral oxidado ROM, ao passo que para adsorver ferro e manganês é a argila.

## 8.0 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT MB15 – Associação Brasileira de Normas Técnicas -

ADRIAN, D. *et al.*, A Review of Potentially Low-Cost Sorbents for Heavy Metals, *Water Research*, v.33, (11), 2469-2479 (1999).

AGGARWAL, D., GOYAL, M., BANSAL, R. C. Adsorption of chromium by activated carbon from aqueous solution, *Carbon* v.37, (1999)

ALLRED, A. L. Electronegativity values thermodynamical data, *J. Inorg. Nucl. Chem.* v.62, 17-27 (1961).

AMORIN, W. B., HAYASHI, A. M., PIMENTEL, P. F., SILVA, M. G. C. Influência do pH na Remoção de Cromo Hexavalente em Algas Marinhas, II Congresso de Engenharia de Processos do MERCOSUL, Fpolis - SC (1999)

ARANA, L.V. Princípios Químicos da Sualidade da Água em Aquicultura – Editora da UFSC – Florianópolis, p.8-125 (1997).

ASFOUR, M., FADALI, O. A., NASSAR, M. M., EL-GIUNDI, M. Equilibrium studies on adsorption of basic dyes on hardwood, *Chemical Technologic Biotech*, v.35, p 21 (1985).

ASSUMPCÃO, R. M. V., MORITA, T. Manual de soluções, reagentes e solventes: padronização, preparação e purificação, editora Edgard Blücher Ltda. SP. P.61-106, (1968).

AZIZ, H., SMITH, P. The influence of pH and coarse media on manganese precipitation from water, *Wat. Res.*, v.26, 853-855 (1992).

BANSAL, R. C., BAHTIA, N., DHAMI, T. L. Adsorption of Chromium By Activated Carbon from Aqueous Solution *Carbon*, 16-65 (1978).

BARATA, M. M. Auditoria ambiental no Brasil: Uma nova ferramenta de gestão empresarial. Tese de Doutorado – Universidade Federal do Rio de Janeiro, p. 1-15 (1995).

BARON, N. Yu. *et al.*, Scientific Research Conference of the Leningrad Institute of Mining named after G. V. Plekhanov. “Complex Usage of Mineral Resources”, Report Summaries, p.108-109 (1973).

- BATALHA, B. H. L. PARLATORE, A. C. Controle da qualidade da água para consumo humano, São Paulo: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, p.198 (1977).
- BAUTISTA, T. L., RIVERA U. J., FERRO, G. M. A., MORENO, C. C. Adsorption of Chromium By Activated Carbon from Aqueous Solution Carbon, Carbon 32-1381 (1959).
- BENEFIELD, L.D., JUDKINS Jr., WEAND, B. L. Process Chemistry for Water na Wastewater Treatment. Engiewood Cliffs: Pretice-Hall, p.35-54 (1982).
- BLEAM W. F., McBRIDE, M. B. Cluster formation versus isolated-site adsorption. A study of Mn(II) and Mg(II) adsorption on boehmite and goethine. J. Colloid Interface Sci. v.103, p.124-132 (1985).
- BOYD, C., Water Quality in Ponds for Aquaculture. Aubur University, Alabama. Birmin Gham Publissing Co. Alabama, p. 482 (1990)
- BRANCO, S. Limnologia Sanitária Estudio de la Poluicion de Águas Continentales. Secretaria General da Organizacion de los Estados Americanos Programa Regional de Desarrollo Científico e Tecnológico. Série de Biología. Monografía n° 28. Washington, D. C. p.120 (1984).
- BRASIL, Portaria n° 1469, de 29 de Dezembro de 2000. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, n.1-E, s.1, p.19 e n.7-E, s.1, p.26 (2001)
- BRECK, D. W. Zeolite Molecular Sieves, Robert E. Krieger Publishing Company, Malabar F. L., USA (1974).
- CHAGAS, A. P. Como se faz Química. Campinas, Editora da Unicamp, (1989).
- CHANNON, H. G. Reduction of chromium wastes by sulfur dioxide. Sewage and Industria Wastes. P. 113 (1963).
- CIOLA, R. Fundamentos da Catálise. Ed.1, São Paulo, Editora da USP. Moderna, p.377 (1981).

- CURRY, M. D., REYNOLDS, M. Using by – products of iron removal process to improve water treatment. *J. AM. Water Works: Assoc., Denver*, v.75, n.5, p.246-248, (1983).
- CUSTÓDIO, D. C., QUERINO, M. V., SILVA, C. A., ARROYO, P. A., BARROS, M. A. S. D. Análises do Comportamento de Troca Catiônica de íons Cr(III) em Zeólitas Na Y. *Anais, O. 294-301, II ELAIQ, Chile* (1998).
- DI BERNARDO, L. Coagulação floculação. São Carlos: Escola de Engenharia de São Carlos USP, p.129 (1992).
- ENVIRONMENTAL PROTECTIONS AGENCY – Controlling Pollution from the Manufacturing and Coating of Metal Products. Cincinnati, Ohio, Office Of Research and Development, v.3, (1977).
- FÁVERE, V. T. Adsorção dos íons Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II) pelo biopolímero quitina quitosana e pelas quitosanas modificadas. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, p.28-33 (1994).
- FRITZ, W; SCHLUNDER, E. U. Competitive adsorption of two dissolved organics onto activated carbon – I – Adsorption Equilibria, Chemical Engineering Science, v.36, 721-730 (1981).
- FREUNDLICH H. Uber die adsorption in Lusungen. Z. Phys. Chem. V.57, p.385-470 (1906).
- FOUREST, E. R; ROUX, J. Heavy metal biosorption by fungal mycelial by-product: mechanisms and influence of pH. Appl. Microbiol. Biotechnol. v.37, p.399-403 (1992).
- GHARAIBEH, S. H., ABU-ELSHA'R, W.Y., AL-KOFAHI, M.M., Removal of selected heavy metals from aqueous using processed solid residue of olive mill products, Water Research, v.32, 498-502 (1998).
- GINTER, O. M., GROBICKI, A. M. Manganese Removal Mechanisms in a Stirred Uasb Reactor, Wat. Res., v.31, n.6, p.1261-1268 (1997)
- GONZALES, M., SABIO, M., REINOSO, F. R., A Utilização do Carvão Activado como Suporte e como Catalisador. Catalisis para la Protección Ambiental. CYTED, (2000).

- GOUZINIS, A., KOSMIDIS, N., VAYENAS, D. V.; LYBERATOS, G. Removal of Mn and Simultaneous Removal of NH<sub>3</sub>, Fe and Mn from Potable Water Using a Tricking Filter, Wat. Res. v.32, n 8, p. 2442-2450 (1998).
- HACH COMPANY – Procedures Manual – Espectrophotometer DR-2010: All Rights reserved: Printed in the U.S.A, (1997).
- HEINTZ, E., RODRIGUEZ, R; REINOSO, F. Introduction to Carbon Technologies, ed. H. Marsh Publicaciones, Alicante, (1997).
- HUANG, C. P. Chemical Interactions Between Inorganics and Activated Carbon. In Carbon Adsorption Handbook. (Edited By Cheremisinoff P. N. and Ellerbusch F.), pp.281-329. Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI (1978).
- JAYSON, G. G., SANGSTER, J. A., THOMPSON, G., WILKINSON, M. C. Adsorption of Chromium By Activated Carbon from Aqueous Solution Carbon, Carbon, 31-487 (1993).
- JOSÉ, H. J., MOREIRA, R. F. P. M. Preparação de Carvão Ativado a partir de Carvão Mineral, Anais do ELAIQ. (1998).
- KALININ, A. L., ONIKIENKO, S. B., NOVOSADOV, A. M., DONCHENKO, V. K. Technology of obtaining high quality water on the basis of modelling natural self-purification processes and other industrial applications, Document v.102, The Wynterwade Company, (1995).
- KAMEL, M. M., MAGDA, M. K., YOUSEEF, B. M., WALY, A. Adsorption for direct dyes by cellulose derivatives, American Dyestuff Reporter, v.80, p.34-48 (1991).
- KISELIOVA N. P., ANTONOVA A. I. The effect of the chemical composition of water on human health – Cooll., Pap., “Human Health and Environment”, Saratov, p.49-50 (1986).
- KNOCKE, W. R. *et al.*, Kinetics of manganese and iron oxidation by potassium permanganate and chlorine dioxide. J. Am. Water Works Assoc., Denver, v.83, n.6, p.80-87, June (1991).
- KUAN, W. H., LO, S. L., WANG, M. K., LIN, C. F. Removal of Se(IV) and Se(VI) from water by Aluminum-Oxide-Coated Sand, Wat. Res. v 32, n 3, p. 915-923 (1998).

- LANGMUIR I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. J. Am. Chem. Soc. v 40 p.1361-1403 (1918).
- LANGMUIR, K. American Chemical Society. Supporting Information. P.1 (2000).
- LANOUILLE, K. H. Heavy metals removal. Chemical Engineering EVA, v 17 p. 73-80 (1997).
- LARSEN, V. J., SCHIERUP H. H. The Use of straw for removal of heavy metals from waste water. J. Environ. Qual. v 10 188-193 (1981).
- LEE, J. D. Química Inorgânica. Editora Edgard Blücher, São Paulo, p.295-387 (1980)
- LEME, F. P. Engenharia do Saneamento Ambiental. Rio de Janeiro: Livros Técnicos Científicos – LTC, Editora S.A, p. 2-40 (1984).
- LEON, L. C., RADOVIC, L. Chemistry and Physics of Carbon, ed. P. Thrower, Marcel Dekker, NY, 24-213 (1997)
- LIMA, A. F., Problemas de Engenharia Sanitária. Editora Universitária de UFPE – Pernambuco, p. 175-192, (1996).
- LIPTAK, B. G. Environmental Engineers Handbook. Water Pollution. Radnor Cailton Book Company, p.87-92 (1974).
- LOWER, S. K. Solids in Contact with Natural Waters, Simon Fraser University, p. 4-18 (1997).
- MARUYAMA, T. Metal Removal by Physical and Chemical Treatment Processes. Journal W. P. C. F., Washington, p.962-975 (1975).
- MATSUMURA, Y., TAKAHASHI, H. Adsorption of Chromium By Activated Carbon from Aqueous Solution Carbon, 17-109 (1979).
- MELLAH, A., CHEGROUCHE, S. The Removal of Zinc from aqueous solutions by natural bentonite, Centre de Developpement des Materiaux, Lab. The Trait. Des Minerais, **BP.43**, p.621-629 (1997).
- McCABE, W. L., SMITH, J. C., HARRIOT, P. Unit Operations of Chemical Engineering, McGraw-Hill International, Ed. 4<sup>a</sup> (1993).
- McKAY, G., BLAIR, H. S., GARDNER, J. R. Adsorption of Dyes on Chitin. I. Equilibrium Studies. Journal of Applied Polymer Science, v.27, p.3043-3057 (1982).



- MIURA, K., HAYASHI, J., Production of molecular sieving carbon through carbonization of coal modified by organic additives, Carbon, v.29, 653-660 (1991).
- MORAES, R., CORREA, D., ALLODI, S. Efeitos sub-letais do zinco em *Penaeus brasiliensis*. estudos preliminares. In: Anais do Terceiro Simpósio de Ecossistemas da Costa Brasileira. p. 15-22 (1993).
- MOREIRA, R.F.P.M., PERUCH, M. G. B., Adsorção de Corantes Têxteis sobre Carvão Ativado em Sistema Batelada., Anais do XXIV Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados. V. II, p. 580-585 (1996).
- NARAYANA, N. KRISCHNAIAH A. Adsorption of Chromium By Activated Carbon from Aqueous Solution Carbon, Indian J. Environ Protection, p.9-304, 1989.
- NASSAR, M. M., EL-GIUNDI, M. S. Comparative const of colour removal from textile e effluents using natural adsorbents, J. Chem. Technol-Brotech, v.41, p. 50 (1991).
- NIGHTINGALE, E. R. Phenomenological theory of ion solvation, Effective radii of hydrated ions, J. Phys. Chem., v.63, 1381-187 (1959)
- OHIO, C. Controlling Pollution from the manufacturing and coating of metal products, Wat. Res. v.3, p.37 (1977).
- OPAS/OMS – Organização Pan-Americana da Saúde / Organização Mundial da Saúde, p. 2-10 (1999).
- OUKI, S. K., NEWFELD, R. D., Adsorption of Chromium By Activated Carbon from Aqueous Solution Carbon, Hazard Ind Waste, 21-146 (1989).
- PÁDUA, H. Aspectos do comportamento dos metais pesados em organismos aquáticos. Boletim Informativo da Abrapoa, Associação Brasileira de Patologia de Organismos Aquáticos. N.2-3, abr/set. p.20-21 (1992)
- PANDAY, K. K., PRASSAD, G., SINGH, V. N. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by adsorption on fly ash-wollastonite, J. Chem. Tech. Biotechnol. v.34, p.367-374 (1984)
- PAPIRER, E., GUYON E. Adsorption of Chromium By Activated Carbon from Aqueous Solution Carbon, Carbon, p.17-127 (1978).

- PAREY, V. P. Relevância de Parâmetros de Qualidade das Águas Aplicados à Águas Correntes. Fundação Nacional do Meio Ambiente – FATMA, Florianópolis, p.13-62 (1999).
- PERUCH, M. G. B. Adsorção de corantes textéis em solução aquosa sobre carvão ativado e alumina ativada, Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, p. 27-49 (1997).
- PETTINE, M., BARRA, I., CAMPANELLA, L., MILLERO, F. J. Effect of metals on the reduction of chromium(VI) with hydrogen sulfide, *Water Research*, 32(9): 2807-2812 (1998).
- RADOVIC, L., REINOSO, F. R. Chemistry and Physics of Carbon, ed. P. Thrower, Marcel Dekker, NY, 25-243 (1997)
- RAMAKISHNA, R. K., VIRARAGHAVAN, T. Use of slag for dye removal, waste management, *Carbon*, v.17, n.8, p. 483-488 (1997)
- RAMOS, R. L., CORONADO, R. M. G., RUBIO, L. F. y BARRÓN, J. M. Remocion de Cromo Hexavalente y Trivalente de Solucion Acuosa por Medio de Resinas de Intercambio Iónico, II CONGRESSO DE ENGENHARIA DE PROCESSOS DO MERCOSUL, Fpólis-SC (1999).
- SAMPAIO, C. A. Remoção de Ferro e Manganês pelo pré-tratamento de águas de abastecimentos com permanganato de potássio. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, p.30-64 (1995).
- SCHNEIDER, I. A. H., RUBIO, J. New trends in biosorption of heavy metals by freshwater macrophytes. *Biometallurgical Processing*. Eds. C. A. Jerez et al University of Chile (1995).
- SECO, A., MARZAL, P., GABALDÓN, C. Study of the Adsorption of Cd and Zn onto na Activated Carbon: Influence of pH, Cation Concentration, and Adsorbent Concentration, *Separation Science and Technology*, v.34(8), p.1577-1593 (1999)
- SERRRANO, V. G., GARCIA, A. M., MANSILLA, A. E., CALAHORRO, C. V. Adsorption of mercury, cadmium and lead from aqueous solution on heat-treated and sulfurized activated carbon, *Wat. Res.*, v.32, n 1, p.1-4 (1998).

- SILVEIRA, S., SANTA ANNA, F. Poluição Hídrica, In: Sérgio Margulis Ed. Meio Ambiente Aspectos Técnicos e Econômicos. Instituto de Pesquisa Econômica e Aplicada, IPEA. Rio de Janeiro, p. 57-84 (1990).
- SINGER, P.C., LITTLE, L. W. Characterization and Treatment of Textile Dyeing Wastewaters, J. Water Pollut. Control Fed. v.47, p.10 (1975).
- SITTING, M. Pollutant Removal Handbook. London, Noyes Data Corporation. p.10-31 (1973).
- SMITH, J. M., VAN NESS, H. C. Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics. Nova Iorque, McGraw-Hill Book Co., Inc, 1975
- SORIA, F. L., CHAVARRIA, J. M. Galvanotecnica. In: Técnicas de Defesa del Médio Ambiente. Barcelona, Editorial Eabor, p.904-927 (1978).
- THOMAS, M. J., THEIS, T. L. Colloid Chemical Properties of Chrome Hidróxides Applied to Metal Finishing Wastes. Proceedings of the 30 th: Industrial Waste Conference. Pierdue University, p.1-13 (1975).
- TOBIN, J. M., COOPER, D. G., NEUFELD, R. J. Uptake of Metal Ions By R. Arrhizus Biomass, Appl. Environ. Microbiol. v.47, p.821 (1984).
- WACHS, B. Gewässerrelevanz der gefährlichen schwermetalle (Relevância dos metais pesados perigosos para as águas). Münchner Beiträge zur Abwasser, Fischerei- und Flussbiologie, **Bd 42**, p. 176-243 (1988).
- YOSHIDA, A. H., KAMEGAWA, K. ARITA, S. Nippon Kagaku Kaishi, p.3-387 (1997).
- YIN, P., YUT, Q., VIN, B., LING, Z. Biosorption Removal of Cadmium from Aqueous Solution By Using Pretreated Fungal Biomass Cultured Fromstarch Wastewater, Wat. Res. v.33, n 8, p.1960-1963 (1999).