

DIRCE MARIA GOLIN

**REMOÇÃO DE CHUMBO DE MEIOS LÍQUIDOS ATRAVÉS DE
ADSORÇÃO UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO DE ORIGEM
VEGETAL E RESÍDUOS VEGETAIS.**

CURITIBA

2007

DIRCE MARIA GOLIN

**REMOÇÃO DE CHUMBO DE MEIOS LÍQUIDOS ATRAVÉS DE
ADSORÇÃO UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO DE ORIGEM
VEGETAL E RESÍDUOS VEGETAIS.**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Ambiental, curso de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambientais, Departamento de Engenharia Hidráulica, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Uivald Pawlowsky.

CURITIBA

2007

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a meus pais, irmãos e irmãs, em especial ao meu marido Paulo e às nossas alegrias Letícia e Larissa.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, sempre presente em minha vida.

Agradeço a todos que, direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Em especial, agradeço a Luiz Ary Radunz, Universidade Federal do Paraná, ao Professor Urivald Pawlowsky e ao Departamento de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambientais, que souberam dizer “sim” ao meu retorno à Universidade.

Também Agradeço à empresa Eletrofor pela cooperação na realização de ensaios e a Luiz Omar da Rocha, por sua especial colaboração.

SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	V
LISTA DE TABELAS.....	VII
LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	X
RESUMO	XII
ABSTRACT	XIII
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
3. REVISÃO DE LITERATURA.....	5
3.1 CHUMBO.....	5
3.1.1 AÇÃO BIOLÓGICA.....	5
3.1.2 EXPOSIÇÃO AO CHUMBO	5
3.1.3 TERAPIA PARA EXPOSIÇÃO AO CHUMBO	6
3.1.4 EXPOSIÇÃO OCUPACIONAL	7
3.1.5 EXPOSIÇÃO AMBIENTAL.....	7
3.2 ADSORÇÃO	11
3.2.1 EQUILÍBRIO E ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	18
3.2.2. SIGNIFICADO DA ISOTERMA E CAPACIDADE DE ADSORÇÃO	22
3.2.3 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA ADSORÇÃO EM FASE LÍQUIDA E SUAS VARIÁVEIS	24
A.TAMANHO DE PARTÍCULA DO ADSORVENTE:	24
B.TEMPERATURA DO LÍQUIDO	25
C. PH DO LÍQUIDO.....	25
D. TEMPO DE CONTATO.....	25
E. DOSAGEM DO ADSORVENTE	26
F. SEPARAÇÃO DO ADSORVENTE	26
G. ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO REMANESCENTE	26
H. AVALIAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO GRANULADO EM COLUNA	26
3.3 SISTEMAS DE TRATAMENTO	29
3.4 PRINCIPAIS PARÂMETROS PARA ADSORÇÃO DE CHUMBO	38
3.4.1 EFEITO DO PH	38
3.4.2 TEMPO DE CONTATO.....	40
3.4.3 MODELOS DE ISOTERMAS UTILIZADAS PARA ADSORÇÃO DE CHUMBO	41
3.5 CARVÃO ATIVADO.....	45
3.5.1 DEFINIÇÃO	45
3.5.2 APLICAÇÕES DO CARVÃO ATIVADO.....	48
3.5.3 ADSORÇÃO DE COMPOSTOS INORGÂNICOS POR CARVÃO ATIVADO.....	51
4. MATERIAS E MÉTODOS.....	54
4.1 CONSIDERAÇÕES	54

4.2 DESCRIÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES UTILIZADOS	56
4.2.1 CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DE BABAÇU	56
4.2.2 CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DE RESÍDUOS DE MADEIRAS (ADS2):.....	57
4.2.3 RESÍDUO DE CARVÃO ATIVADO VEGETAL (ADS3):.....	58
4.2.4 RESÍDUO DE SOBRAS DE QUEIMA DE CALDEIRA (ADS4).....	59
4.2.5 CARVÃO ATIVADO QUIMICAMENTE MODIFICADO (ADS 5):.....	60
4.3 METODOLOGIA:	61
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	64
5.1 ESTUDO CINÉTICO EM PH-5	64
5.2 CAPACIDADE DE REMOÇÃO DE CHUMBO PARA SOLUÇÃO COM PH 5.....	65
5.2.1. RESULTADOS PARA CARVÃO ATIVADO DE BABAÇU- ADS 1	65
5.2.2 RESULTADOS PARA ADS 2:.....	72
5.2.3 RESULTADOS PARA ADS 3.....	76
5.2.4 RESULTADOS PARA ADS 4.....	78
5.2.5 RESULTADO PARA ADS 5:.....	79
5.3 ESTUDO CINÉTICO EM PH 2:	81
5.4 CAPACIDADE DE REMOÇÃO DE CHUMBO PARA PH 2:	82
5.5 AVALIAÇÃO COMPARATIVA DAS DIFERENTES CONDIÇÕES DE PH	84
5.6 INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DO PH POR PRECIPITAÇÃO HIDRÓXIDA.	85
5.7 ANÁLISE DAS ISOTERMAS	87
5.8 CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE ADS 1 PELO USO EM COLUNA	89
5.9 UTILIZAÇÃO DE ADS2, ADS3 E ADS4 EM EFLUENTE DE FÁBRICA DE BATERIAS.	95
6. CONCLUSÕES	105
7. RECOMENDAÇÕES PARA PRÓXIMOS ESTUDOS	106
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	107

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – LIMITES PERMITIDOS PARA CHUMBO TOTAL, SEGUNDO A PORTARIA 357 DE 17 DE MARÇO DE 2005	9
TABELA 2 - RESUMO DE TESTES DE ADSORÇÃO PARA BIOMATERIAIS	36
TABELA 3 - RESUMO DOS TESTES DE ADSORÇÃO PARA CARVÕES ATIVADOS	37
TABELA 4 - CARACTERÍSTICAS DOS ADSORVENTES UTILIZADOS.	55
TABELA 5 – ESTUDO CINÉTICO EM PH 5.	64
TABELA 6 - REMOÇÃO DE CHUMBO PARA CARVÃO ATIVADO DE BABAÇU-ADS1, COM PH 5.	66
TABELA 7 - RESULTADOS DA APLICAÇÃO DE FREUNDLICH PARA ADS1 COM PH FINAL VARIÁVEL.	70
TABELA 8 - RESULTADOS DA APLICAÇÃO DE LANGMUIR PARA ADS1 PH FINAL VARIÁVEL.	70
TABELA 9 - REMOÇÃO DE CHUMBO USANDO ADS1, COM PH FINAL CONSTANTE	70
TABELA 10 - REMOÇÃO DE CHUMBO PARA SOLUÇÃO INICIAL COM PH 5 USANDO ADS2.	72
TABELA 11- RESULTADOS DA APLICAÇÃO DE FREUNDLICH PARA ADS2 PH FINAL VARIÁVEL.	73
TABELA 12 - RESULTADOS DA APLICAÇÃO DE LANGMUIR PARA ADS2 PH FINAL VARIÁVEL.	74
TABELA 13 - REMOÇÃO DE CHUMBO USANDO ADS 2, COM PH FINAL CONSTANTE.....	74
TABELA 14 - REMOÇÃO DE CHUMBO PARA ADS3 E PH 5	76
TABELA 15 - RESULTADOS DA APLICAÇÃO DE FREUNDLICH PARA ADS3	77
TABELA 16 - RESULTADOS DA APLICAÇÃO DE LANGMUIR PARA ADS3	77
TABELA 17 - REMOÇÃO DE CHUMBO PARA ADS4 COM PH 5.....	78
TABELA 18 - REMOÇÃO DE CHUMBO PARA ADS5 COM PH 5.....	80
TABELA 19 - RESULTADOS DA APLICAÇÃO DE LANGMUIR PARA ADS 5.....	81
TABELA 20 - VARIAÇÃO DO TEMPO DE CONTATO PARA SOLUÇÃO COM PH INICIAL PRÓXIMO DE 2	82
TABELA 21 - VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CHUMBO PARA PH PRÓXIMO DE 2	83
TABELA 22 - VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CHUMBO POR ADIÇÃO DE NAOH	86
TABELA 23 - PERCENTUAL DE REMOÇÃO DE CHUMBO COMPARANDO COM O PH FINAL DA SOLUÇÃO	86
TABELA 24 – RESUMO DE ISOTERMAS PARA OS ADS (S)	88
TABELA 25- DADOS OBTIDOS PARA TESTES EM COLUNAS PARA ADS1.	92
TABELA 26 - DADOS OBTIDOS PARA CURVA DE DOSAGEM PARA ADS1	94
TABELA 27 - CARACTERÍSTICAS DAS SOLUÇÕES DO EFLUENTE DA FÁBRICA DE BATERIAS	98
TABELA 28 - EFLUENTE DE UMA FÁBRICA DE BATERIAS TRATADO COM ADS2	99
TABELA 29 - EFLUENTE DE UMA FÁBRICA DE BATERIAS TRATADO COM ADS3	100
TABELA 30 - EFLUENTE DE UMA FÁBRICA DE BATERIAS TRATADO COM ADS4	101
TABELA 31 - REMOÇÃO COMPARATIVA DE Pb DO EFLUENTE TRATADO COM ADS2, ADS3, ADS4	101
TABELA 32 - VARIAÇÃO DO PH DO EFLUENTE TRATADO COM ADS2,ADS3,ADS4.....	102
TABELA 33 - GASTOS COM PRODUTOS PARA SISTEMA DE TRATAMENTO CONVENCIONAL.....	104
TABELA 34 - GASTOS COM PRODUTOS PARA SISTEMA DE TRATAMENTO COM ADS	104

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - QUATRO PASSOS DA ADSORÇÃO	15
FIGURA 2 - EXEMPLO DE ISOTERMA	24
FIGURA 3 - DESLOCAMENTO DA ZONA DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM RELAÇÃO À PROFUNDIDADE DA COLUNA DE CARVÃO ATIVADO,.....	28
FIGURA 4 - DIAGRAMA COMPARATIVO DE ESTRUTURA TRI DIMENSIONAL DE (A) GRAFITE COM (B) ESTRUTURA CARBÔNICA TURBO-ESTRATIFICADA - ADAPTADO DE MATTSON E MARK,1971 – PG 3 ..46	
FIGURA 5: CONDIÇÕES DE TESTES APLICADOS	55
FIGURA 6 – CARVÃO ATIVADO GRANULADO-ADS1	56
FIGURA 7 - CARVÃO ATIVADO GRANULADO - ADS1 (MICROSCOPIA ELETRÔNICA).....	56
FIGURA 8 - CARVÃO ATIVADO DE MADEIRA - IMAGEM OBTIDA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA CEDIDA POR INDÚSTRIAS QUÍMICAS CARBOMAFRA S/A	57
FIGURA 9 - CARVÃO ATIVADO DE MADEIRA MOÍDO - IMAGEM OBTIDA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA CEDIDA POR INDÚSTRIAS QUÍMICAS CARBOMAFRA S/A.....	57
FIGURA 10 – SOBRAS DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO - ADS3	58
FIGURA 11 - SOBRAS DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO - ADS3 MOÍDO	58
FIGURA 12 –SOBRAS CALDEIRA – ADS4.....	59
FIGURA 13 - SOBRAS CALDEIRA – ADS4 MOÍDO	59
FIGURA 14 – CARVÃO ATIVADO MODIFICADO - ADS 5.....	60
FIGURA 15 - CARVÃO ATIVADO MODIFICADO - ADS 5 MOÍDO	60
FIGURA 16 - APARELHO UTILIZADO PARA BANHO FINITO.....	61
FIGURA 17 - FILTRAÇÃO DAS AMOSTRAS	62
FIGURA 18 - COLUNA PARA TESTE DE CAPACIDADE DE ADSORÇÃO COM PONTOS DE COLETAS DE AMOSTRAS	64
FIGURA 19-VARIAÇÃO DO TEMPO DE CONTATO PARA OS DIVERSOS ADS(S) – PH PRÓXIMO DE 5.....	65
FIGURA 20 - FREUNDLICH APLICADO EM TODOS OS PONTOS DE ADS 1	66
FIGURA 21 – LANGMUIR APLICADO PARA TODOS OS PONTOS DE ADS1	67
FIGURA 22 – FREUNDLICH APLICADO EM ADS1 PARA PARCIAL A	67
FIGURA 23 - LANGMUIR APLICADO PARA PARCIAL A EM ADS1.....	68
FIGURA 24 – FREUNDLICH APLICADO EM ADS 1 PARA PARCIAL B.....	68
FIGURA 25 - LANGMUIR APLICADO EM ADS1 PARA PARCIAL B	69
FIGURA 26 - VARIAÇÃO DO PH FINAL DA SOLUÇÃO DE ADS1 E A CONCENTRAÇÃO DE CHUMBO RESIDUAL.....	69
FIGURA 27- FREUNDLICH: ADS 1PARA PH CONSTANTE	71
FIGURA 28 - LANGMUIR ADS1 PARA PH CONSTANTE	71
FIGURA 29 - MODELO DE FREUNDLICH APLICADO PARA ADS2	72
FIGURA 30 - MODELO DE LANGMUIR APLICADO PARA ADS2.....	73
FIGURA 31- FREUNDLICH PARA ADS2 E PH FINAL CONSTANTE.....	75
FIGURA 32 - LANGMUIR PARA ADS2 E PH FINAL CONSTANTE	75
FIGURA 33- FREUNDLICH PARA ADS3.....	76
FIGURA 34 - LANGMUIR PARA ADS3.....	77
FIGURA 35 - FREUNDLICH PARA ADS 4.....	78
FIGURA 36 - LANGMUIR PARA ADS 4.....	79
FIGURA 37 - FREUNDLICH PARA ADS 5	80
FIGURA 38 - LANGMUIR PARA ADS 5	80
FIGURA 39- VARIAÇÃO DO PH FINAL DA SOLUÇÃO PARA ADS 5.....	81
FIGURA 40 – ESTUDO CINÉTICO PARA PH 2	82
FIGURA 41 – CAPACIDADE DE ADSORÇÃO COM PH 2	83
FIGURA 42 -VARIAÇÃO DE REMOÇÃO DE CHUMBO EM FUNÇÃO DO PH DA SOLUÇÃO PARA ADS1]	84
FIGURA 43 - VARIAÇÃO DE REMOÇÃO DE CHUMBO EM FUNÇÃO DO PH DA SOLUÇÃO PARA ADS2	84
FIGURA 44 – VARIAÇÃO DA REMOÇÃO DE CHUMBO EM FUNÇÃO DO PH PARA ADS3,ADS4,ADS5	85
FIGURA 45 - PERCENTUAL DE REMOÇÃO DE CHUMBO PARA OS VÁRIOS ADS(S) E A VARIAÇÃO DO PH.....	87
FIGURA 46 – CAPACIDADE DE ADSORÇÃO EM COLUNA PARA ADS1(CARVÃO ATIVADO DE BABAÇU).....	89
FIGURA 47- MONTAGEM DAS COLUNAS EM SÉRIE	91
FIGURA 48 - VOLUME TRATADO PELAS COLUNAS 1 A 4	93
FIGURA 49 - CURVA DE DOSAGEM PARA ADS1 (CARVÃO ATIVADO DE BABAÇU)	94
FIGURA 50 - FLUXOGRAMA DO TRATAMENTO DE EFLUENTES DE UMA FÁBRICA DE BATERIAS.....	97
FIGURA 51 - REMOÇÃO DE Pb, Cu e Zn DE EFLUENTE USANDO ADS2.	99

FIGURA 52 - REMOÇÃO DE PB, CU E ZN DE EFLUENTE USANDO ADS3	100
FIGURA 53 - REMOÇÃO DE PB, CU E ZN DE EFLUENTE USANDO ADS4.	101
FIGURA 54 - REMOÇÃO DE PB PARA ADS2,ADS3 E ADS4.	102
FIGURA 55 - VARIAÇÃO DO PH EFLUENTE PELO USO DE ADS2,ADS3 E ADS4	103

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABMC – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE MEDICINA

ASSEMA – ASSOCIAÇÃO EM ÁREAS DE ASSENTAMENTO NO ESTADO DO MARANHÃO

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE

EPA – ENVIROMENTAL PROTECTION AGENCY (USA)

QI – QUOCIENTE DE INTELIGENCIA

USEPA - UNITED STATES ENVIROMENTAL PROTECTION AGENCY

$(x/m)_c$ – CAPACIDADE POR GRAMA DO ADSORVENTE NA CONCENTRAÇÃO DE ENTRADA

n – CONSTANTE DE FREUNDLICH

a - CONSTANTE DE LANGMUIR (mg/g)

ADS1 – CARVÃO ATIVADO DE BABAÇU

ADS2 – CARVÃO ATIVADO DE ORIGEM DE RESÍDUOS DE MADEIRAS.

ADS3 – RESÍDUO DA FABRICAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO

ADS4 – RESÍDUO DA QUEIMA DE SERRAGEM EM CALDEIRA

ADS5 – CARVÃO ATIVADO DE BABAÇU COM SUPERFÍCIE MODIFICADA.

b - CONSTANTE DE LANGMUIR (L/m)

VL – VOLUME DE LEITO

c_e - CONCENTRAÇÃO DE EQUILÍBRIO DO ADSORVATO NA SOLUÇÃO APÓS A ADSORÇÃO

c_o – CONCENTRAÇÃO INICIAL

k – CONSTANTE DE FREUNDLICH

K_{ads} – CONSTANTE CINÉTICA DE ADSORÇÃO

K_{des} – CONSTANTE CINÉTICA DE DESSORÇÃO

m – MASSA DO ADSORVENTE

pH_{pcz} – PH NO PONTO DE CARGA ZERO

q – QUANTIDADE ADSORVIDA

R_L - CONSTANTE ADIMENSIONAL DE LANGMUIR – PARÂMETRO DE EQUILÍBRIO

T – TEMPERATURA

V - VOLUME DO LÍQUIDO USADO NO TESTE DA ISOTERMA
V_c - VOLUME TEÓRICO DO LÍQUIDO TRATADO POR GRAMA DE ADSORVENTE
W - MASSA DO LÍQUIDO USADO NO TESTE DA ISOTERMA
W_c - MASSA TEÓRICO DO LÍQUIDO TRATADO POR GRAMA DE ADSORVENTE
x - QUANTIDADE ADSORVIDA
x/m - CONCENTRAÇÃO NA FASE ADSORVENTE, QUE É A QUANTIDADE DO ADSORVATO ADSORVIDO POR UNIDADE DE MASSA DO ADSORVENTE.
PCZ - PONTO DE CARGA ZERO
HZTM = COMPRIMENTO DA ZONA DE TRANSFERENCIA DE MASSA
Z = COMPRIMENTO DA COLUNA DE ADSORÇÃO
VE = VOLUME PERCOLADO PELA COLUNA ATÉ A SATURAÇÃO
VB = VOLUME PERCOLADO PELA COLUNA ATÉ O PONTO DE RUPTURA
ZTM = ZONA DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA

RESUMO

Os metais pesados contidos em águas vêm se apresentando como uma preocupação crescente, devido às possibilidades cada vez maiores destes elementos chegarem até os seres humanos. O chumbo é um destes metais, e a preocupação com este elemento advém da sua facilidade em solubilizar em meios líquidos e de seus efeitos prejudiciais à saúde, em especial aos efeitos danosos e importantes que a sua presença provoca em crianças.

Este trabalho busca mais uma alternativa para a remoção de chumbo de meios líquidos, pela aplicação de materiais adsorventes, tentando conciliar com o aproveitamento de resíduos vegetais e carvão ativado de madeira e babaçu.

A remoção de chumbo mostrou-se possível para os materiais carvão ativado de babaçu (ADS1), carvão ativado de madeira (ADS2), resíduo de carvão ativado (ADS3) e resíduo de biomassa (ADS4), mas não se mostrou eficiente para o material carvão ativado de babaçu com a superfície modificada com enxofre (ADS5), quando testados em solução sintética de nitrato de chumbo. Observou-se que o pH afeta de modo importante a remoção do chumbo, apresentando bom resultado para valores acima de pH 5. A precipitação hidróxida a valores de pH próximo de 6 afeta as isotermas de adsorção.

Para teste em coluna, o carvão ativado granulado de babaçu (ADS1) mostrou-se eficiente, apresentando capacidade de adsorção de 22,97 mgPb/gADS1.

Para o estudo de caso no tratamento de efluente de fábrica de baterias constatou-se que é possível utilizar os materiais testados carvão ativado de madeira (ADS2), resíduo de carvão ativado (ADS3) e resíduo de biomassa (ADS4).

ABSTRACT

The lead contaminated water was treated with adsorbents of vegetable origin as babassu activated carbon, wood activated carbon, wastes of processes and activated carbon with modified surface with sulfur. Under the tested conditions, the obtained reductions were attractive, except the modified surface with sulfur activated carbon. The Langmuir and Freundlich models were tested and realized that the precipitation of lead occurs at pH near to 6, influencing the implementation of these isotherms. Granular activated carbon can be applied in water treatment using downward flow columns showing the capacity of removing 22.97 mg Pb / g with rate 6.29 m³/m²h. Powdered activated carbon and wood waste was tested on battery plant effluent treatment. These materials can be used as alternative materials to replace conventional chemical used for this purpose.

Keywords: lead, water, effluent, activated carbon, vegetable waste, adsorption.

1. INTRODUÇÃO

A determinação da presença de metais pesados no meio ambiente é de grande interesse, devido à sua toxicidade e ameaça à vida humana e ambiental. A concentração de metais poluentes tem aumentado em áreas populosas e desenvolvidas, devido à poluição atmosférica e atividades humanas. Em decorrência disto, aumenta o potencial para estas substâncias alcançarem a cadeia alimentar.

Em 1983 estimou-se a geração de 7,9 bilhões de galões de despejos com metais pesados nos Estados Unidos. O chumbo, cádmio e mercúrio são exemplos destes metais, classificados como metais poluentes prioritários pela U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), (*Reed e Jamil, 1995*).

Concentrações destes poluentes em rios, solos de áreas de agricultura e lagos, foram observadas no Japão e em muitas outras regiões do mundo. Valores acima de 200 e 300 miligramas/kg de chumbo, zinco e cobre, foram encontrados em sólidos destinados à agricultura no Japão. Observa-se que as propriedades químicas destes metais são similares entre si, (*Machida e colaboradores, 2005*).

No Brasil, o chumbo também tem sido objeto de estudo. Como exemplo, tem-se a pesquisa de Faculdade de Ciências Farmacêuticas do Estado de São Paulo, onde se estudou a contaminação de água potável por tubulações antigas em 100 escolas municipais da cidade de São Paulo, no período de 2000 e 2001. Neste estudo foram analisadas duas amostras de águas obtidas em cada escola. A primeira amostragem pela manhã, no primeiro jato da torneira, recebeu a água que ficou parada nas tubulações do prédio, e a segunda amostragem recebeu a água após a torneira ter escorrido com vazão máxima por dois minutos. Nas amostras do primeiro jato foram presenciados valores que ultrapassaram a concentração máxima permitida de chumbo na água potável¹. Das 100 escolas pesquisadas, 11 apresentavam concentração de chumbo superior a 10 µg de chumbo por litro de água sendo que em duas escolas havia mais de 50µg, (*Teixeira, 2003*).

¹ A legislação brasileira, segundo a Portaria 518 de 25 de março de 2004, apresenta um valor máximo permitido de 0,01 mg/L (10 µg/L) de chumbo por litro de água potável.

A análise de pesquisadores da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) revelou que a água de chuva pode conter metais pesados, oriundos do material particulado em suspensão, "lavado" da atmosfera durante a ocorrência de chuvas, em regiões industrializadas ou urbanas.

A pesquisadora Silvana Moreira e sua equipe da UNICAMP, monitoraram a região de Campinas em 3 pontos distintos da cidade. As amostras foram analisadas quanto às suas características físico-químicas e apresentaram pH neutro tendendo, ligeiramente, a ácido (entre 5 e 6), o que é esperado para chuvas em regiões tropicais. Na água de chuva, foram encontrados níquel, chumbo e cromo, (*John, 2005*).

Além de meios líquidos, a presença crescente de metais em solos também vem sendo objeto de pesquisas. Estudo sobre a remoção de chumbo de meios líquidos por imobilização com hidroxiapatita, indica a preocupação com a remoção do chumbo de meios líquidos e também a imobilização deste em solos, (*Mavropoulos, 1999*).

A contaminação do solo pelo chumbo pode ocorrer de ação geológica, como também através de atividades humanas (mineração, indústria e transporte). O teor de chumbo nos solos varia de região para região, sendo que em proximidades às vias de tráfego intenso e de indústrias, os teores de chumbo são mais elevados do que aqueles encontrados em áreas isoladas. O pH do solo influencia na mobilidade do metal, que pode sofrer modificações, formar compostos menos solúveis e tornar-se menos disponível. Em solos cultivados os níveis de Pb podem variar de 20 a 80 µg/g, (*Mavropoulos, 1999*).

As principais fontes de contaminação do meio ambiente são as indústrias eletromecânica, as químicas e as eletroquímicas, os processos de mineração, de fabricação de baterias, e águas subterrâneas provenientes de locais contaminados. O chumbo metálico, seus sais e óxidos, também estão presentes em tintas e pigmentos, tubulações antigas e também sendo usados como aditivos de combustíveis. É um metal de especial interesse devido à sua toxicidade e presença difundida no meio ambiente, (*Bhattacharjee e colaboradores, 2003; Reed e Jamil, 1995*).

Na região do Vale da Ribeira/PR, estudos revelaram que, apesar da mineradora que existia no local não estar mais exercendo suas atividades desde 1996, a população ainda sofre efeitos da convivência com fontes de contaminação, em especial, do chumbo. As

emissões de metais para a atmosfera durante décadas de funcionamento da mineradora e deposição de particulados ocasionando a contaminação de solos apresentam-se como a provável causa da contaminação da população. Aparentemente, devido ao pH da água local ser maior do que oito, os teores de Pb na água estão abaixo de 10µg, mas os sedimentos do rio estão com valores da ordem de 175 mg/L, (*Figueiredo, 2005*).

Os metais pesados ocorrem no ambiente aquático sob diversas formas:

- ✓ Em solução na forma iônica ou na forma de complexos solúveis orgânicos ou inorgânicos.
- ✓ Formando ou ficando aderidos às partículas coloidais minerais ou orgânicas.
- ✓ Ficando retidos no sedimento.
- ✓ Ou incorporados à biota, (*Aguiar e colaboradores, 2002*).

A remoção de Chumbo de fase líquida tem interesse especial devido à sua toxicidade e por ser um poluente de efeito acumulativo. Neste estudo avalia-se a possibilidade de remoção deste metal, utilizando 5 materiais, sendo 2 carvões ativados, um carvão ativado com a superfície modificada e 2 resíduos vegetais, os quais estão descritos em Materiais e Métodos. Os carvões ativados são produtos da indústria nacional e os resíduos são sobras de processos, que hoje são dispostos em aterros. Pretende-se encontrar uma aplicação para estes materiais e ao mesmo tempo buscar um tratamento econômico para a remoção de chumbo.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo testar materiais adsorventes, usando os princípios de adsorção, em remoção de chumbo de meios líquidos.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

A remoção de chumbo de uma solução contaminada com nitrato de chumbo é investigada, utilizando a técnica de adsorção em banho finito, em 5 materiais: carvão ativado obtido de babaçu, carvão ativado obtido de madeira, carvão ativado obtido de babaçu com a superfície modificada por enxofre, resíduo de carvão ativado e resíduo de biomassa procedente de queima em caldeira. Objetiva-se determinar a possibilidade e capacidade de remoção de chumbo de líquidos por estes materiais adsorventes.

Também busca-se obter a capacidade de remoção de chumbo em coluna para o carvão ativado granulado, quando utilizada solução sintética de chumbo.

A partir do estudo do sistema de tratamento de efluente já implantado em uma fábrica de baterias, deseja-se verificar a possibilidade de utilizar estes materiais adsorventes, como uma alternativa ao tratamento de efluentes convencional existente.

Quando se fala em resíduo sólido, imediatamente pensa-se em aterro, cuja solução implica, no mínimo, em custo para destinação. Neste trabalho busca-se uma possibilidade de utilização para os resíduos descritos, minimizando os encargos de destinação.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 CHUMBO

3.1.1 AÇÃO BIOLÓGICA

A absorção de chumbo não parece comprometer as plantas. No entanto, elas acumulam o metal e provocam efeito nocivo sobre os animais ao serem por eles ingeridas. Assim também ocorre a transferência por efeito acumulativo para a cadeia alimentar, chegando aos seres humanos.

Vem-se questionando os males causados pela exposição, especialmente em crianças, a doses baixas de chumbo durante um longo período. Em 1943, um estudo nos Estados Unidos da América (EUA), com crianças expostas, levou a resultados comprovadores de alterações neuropsicológicas na exposição crônica a doses leves e após exposição aguda a doses altas.

Muitas pesquisas foram realizadas nos últimos 30 anos avaliando as concentrações de chumbo no sangue e seus efeitos. Tem-se comprovados distúrbios com concentrações cada vez menores. Atualmente, o público mais afetado está localizado nos países mais pobres, representando minorias populacionais desfavorecidas, (*Tong, e colaboradores, 2000*).

As intoxicações por chumbo podem causar inicialmente falta de apetite, gosto metálico na boca, desconforto muscular, mal estar, dor de cabeça e cólicas abdominais fortes. Entretanto, na infância, muitas vezes os sintomas ligados à deposição de chumbo no cérebro são predominantes. Na sua forma inorgânica Pb^{+2} é um inibidor de enzimas e também afeta o sistema nervoso, (*Associação Brasileira de Medicina -ABMC, 2005*).

3.1.2 EXPOSIÇÃO AO CHUMBO

As crianças são partes da população mais preocupante quanto à contaminação por chumbo, pois elas apresentam uma absorção intestinal de chumbo maior que a dos adultos e os efeitos tóxicos são mais importantes nelas, devido ao período de desenvolvimento cerebral. Além disto, a relação de consumo por quilo de massa é maior do que nos adultos. As crianças mais pobres estão mais sujeitas à intoxicação, devido ao local de residência ser perto de indústrias ou de vias de alto tráfego e à desnutrição, como fator agravante. Níveis

moderados de chumbo afetam a memória de longo prazo e a função cognitiva. Crianças que apresentam mais de 10 ppm de chumbo nos cabelos têm maior dificuldade no aprendizado do que as crianças com taxas menores. Além da diminuição do Quociente de Inteligência (QI), podendo levar a dificuldades escolares, o aumento de chumbo no sangue pode causar hiper-atividade, (*Environmental Protection Agency - EPA, 2005; Associação Brasileira de Medicina - ABMC, 2005*).

Percebe-se que para cada 10 µg acima da concentração de 25µg no sangue, há uma diminuição no QI de 1 a 3 pontos, (*Bulletin of The World Health Organization, 2000*).

Estudos da Universidade de Campinas, com 295 crianças de 7 a 14 anos dos municípios de Adrianópolis no estado do Paraná, Ribeira e Ipiranga no estado de São Paulo, mostraram que há elevada concentração de chumbo no sangue, maiores do que os índices toleráveis. Na localidade de Via Mota em Adrianópolis no Paraná, 60 % das crianças apresentaram teores acima de 10 µg/dl e 13% estavam com teores acima de 20 µg/dl. Os índices foram menores (7%) em São Paulo, indicando que a distância da antiga mineradora da região pesquisada, influencia nos resultados. O pesquisador alerta para a necessidade de monitoramento de saúde local, (*Figueiredo,2005*).

A exposição ao chumbo pode causar comprometimento do sistema reprodutivo, sendo que exposições severas estão associadas com esterilidade, abortos, nascimentos prematuros e morte neonatal, (*Goel e colaboradores, 2005*).

3.1.3 TERAPIA PARA EXPOSIÇÃO AO CHUMBO

Segundo a Environmental Protection Agency- EPA, não há cura para danos ocasionados por chumbo, mas há tratamento.

O mais importante para o tratamento aos danos ocasionados pelo chumbo está na prevenção ou redução à exposição. A remoção da pessoa do ambiente contaminado ajuda a diminuir os níveis de chumbo no sangue. Quanto maior a exposição, maior a probabilidade de danos à saúde.

Em alguns casos, os médicos indicam, para diminuir o teor de Pb no sangue, a queloterapia, que é um tratamento, não uma cura. Pela combinação destes medicamentos com o Pb existente no sangue, há uma aceleração da redução dos níveis deste elemento na corrente sanguínea. Esta técnica pode salvar vidas de crianças com doses elevadas de Pb no sangue, entretanto, estas drogas podem ter efeitos colaterais e reduzir os níveis no sangue somente temporariamente. A técnica deve ser sempre combinada com a remoção do indivíduo da exposição ao chumbo. As crianças que se submetem a queloterapia, não devem retornar a um ambiente de exposição, porque estes tratamentos podem fazê-las mais vulneráveis e com isto podem absorver mais Pb do que anteriormente, (*Environmental Protection Agency - EPA ,2005*).

A simples retirada da fonte de contaminação ou a quelação (queloterapia) quando necessária, causam a diminuição das taxas sanguíneas de chumbo e um aumento do Quociente de Inteligência (QI), (Associação Brasileira de Medicina - ABMC, Setembro, 2005).

3.1.4 EXPOSIÇÃO OCUPACIONAL

A exposição ocupacional geralmente ocorre na montagem de veículos, montagem e recuperação de baterias, soldagem, mineração, manufatura de plásticos, vidros, cerâmica, indústrias de tintas, oficinas de artesanato. Há várias situações em que a residência é o próprio local de trabalho, como no caso de trabalhos domésticos em cerâmica, o que leva a exposição de crianças e vizinhança.

3.1.5 EXPOSIÇÃO AMBIENTAL

Chumbo é um poluente que está presente na água e no ar. No ar é derivado de emissões de automóveis, quando é usado como agente antidetonante na forma de chumbo tetraetílico na gasolina. No Brasil este antidetonante foi substituído pelo etanol, mas em outros países continua a ser utilizado, sendo um problema de proporções alarmantes em regiões industrializadas e em conglomerados urbanos, onde grande número de veículos está nas rodovias. Na água, o chumbo está presente em efluentes industriais como, por exemplo, naqueles procedentes de indústrias de baterias e mineradoras.

No corpo humano o chumbo tende a formar complexos que interferem com vários processos de síntese e metabólicos. A remoção de chumbo da água usando carvão ativado tem sido objeto de estudos, (*Bansal e Goyal, 2005; Netzer e Hughes, 1984, Machida e colaboradores, 2005; Budinova e colaboradores, 1994, Goel e colaboradores, 2005*).

Nos países desenvolvidos, tem-se conseguido uma diminuição no uso de chumbo principalmente no petróleo, através da sua substituição de uso na gasolina. Contudo, em outros países o chumbo continua a ser um importante problema de saúde pública com várias formas de exposição.

Na América Latina, a exposição é através de diversas fontes, que são até mais importantes daquela exposta pelo petróleo, especialmente na população pobre que está mais exposta a atividades que utilizam chumbo, como em mineração, fábricas de baterias, artesanato e fundições. Na China e na África, acredita-se que a principal causa de contaminação seja o petróleo (através dos combustíveis), (*Bulletin of The World Health Organization, 2000*).

No Brasil, cita-se em especial o caso de poluição de chumbo por exposição à indústria de mineração em Santo Amaro de Purificação (Estado da Bahia), distante cerca de 100 km de Salvador, aonde a população vem sofrendo ao longo dos últimos 32 anos, com as conseqüências da poluição e a contaminação pelo chumbo e cádmio, em nível endêmico.

O impacto ambiental negativo das atividades da fábrica sobre o meio ambiente se deu no ar, na água, no solo, na vegetação natural, na produção hortifrutigranjeira e, sobretudo, na saúde da população.

Estudos realizados em crianças da região em 1998 revelaram que 88% das crianças tinham nível de Pb no sangue maior do que 10 µg/decilitro e que 32% excediam 20 µg/decilitro, (*Carvalho e colaboradores, 2003*).

A fábrica encerrou suas atividades em 1993, entretanto as crianças que nasceram após o fechamento da fábrica, demonstraram uma continuada exposição ao ambiente contaminado.

Segundo a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB, na sua Decisão de Diretoria N 195-2005 de novembro de 2005, estabelece para chumbo o valor de referencia de boa qualidade para solo de 17 mg/kg de massa seca; como valor de prevenção de 72 mg/kg de massa seca. Como valor de intervenção para solo agrícola foi adotado o valor máximo de 180 mg/kg de massa seca, para solo residencial o valor de 300 e para solo industrial 900 mg/kg de massa seca. Já para água subterrânea, o valor para intervenção é de 10 µg/L, quando se considera que acima deste valor, a água subterrânea apresenta riscos potenciais diretos ou indiretos à saúde humana. Considerou-se o valor listado na Portaria 518 de 25 de março de 2004 do Ministério da Saúde, complementada com os padrões de potabilidade da Organização Mundial da Saúde de 2004.

Segundo a Resolução N° 357 do Conselho Nacional de Meio Ambiente, de 17 de março de 2005, a qual dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o enquadramento bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, os teores de chumbo indicados são os listados na Tabela 1:

Classe de água	Chumbo Total Permitido mg/L	Fonte de Informação
Águas Doces - Classe 1	0,01	Tabela I - Resolução 357
Águas Doces - Classe 2	0,01	Tabela I e Artigo 15 - Resolução 357
Águas Doces - Classe 3	0,033	Tabela III-Resolução 357
Águas Salinas - Classe 1	0,01	Tabela IV-Resolução 357
Águas Salinas - Classe 2	0,21	Tabela VI-Resolução 357
Águas Salobras - Classe 1	0,01	Tabela VII-Resolução 357
Águas Salobras - Classe 2	0,21	Tabela IX-Resolução 357
Efluentes Padrão de Lançamento (Artigo 34)	0,5	Tabela X-Resolução 357

Tabela 1 – Limites permitidos para chumbo total, segundo a Portaria 357 de 17 de março de 2005

Para melhor entendimento dos valores tabulados acima, deve-se levar em consideração as definições da Resolução 357:

Águas Doces: Águas com salinidade igual ou inferior a 0,5%.

Águas Salobras: Águas com salinidade superior a 0,5% e inferior a 30%.

Águas Salinas: Águas com salinidade igual ou superior a 30 %.

Águas Doces - Classe 1: águas que podem ser destinadas:

- a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, conforme Resolução CONAMA N° 274, de 2000;
- d) à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película; e
- e) à proteção das comunidades aquáticas em Terras Indígenas.

Águas Doces - Classe 2: águas que podem ser destinadas:

- a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, conforme Resolução Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA N° 274, de 2000;
- d) à irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto;
- e) à aqüicultura e à atividade de pesca.

Águas Doces - Classe 3: águas que podem ser destinadas:

- a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado;
- b) à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras;
- c) à pesca amadora;
- d) à recreação de contato secundário;
- e) a dessedentação de animais.

Águas Salinas-Classe 1: águas que podem ser destinadas:

- a) à recreação de contato primário, conforme Resolução Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA N° 274, de 2000;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;

c) à aqüicultura e à atividade de pesca.

Águas Salinas - Classe 2: águas que podem ser destinadas:

a) à pesca amadora;

b) à recreação de contato secundário.

Águas Salobras - Classe 1: águas que podem ser destinadas:

a) à recreação de contato primário, conforme Resolução Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA N° 274, de 2000;

b) à proteção das comunidades aquáticas;

c) à aqüicultura e à atividade de pesca;

d) ao abastecimento para consumo humano após tratamento convencional ou avançado;

e) à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película, e à irrigação de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto.

Águas Salobras - Classe 2: águas que podem ser destinadas:

a) à pesca amadora;

b) à recreação de contato secundário.

Efluentes: Segundo o Artigo 24 desta resolução, os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de águas, após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis. O Artigo 34 reforça esta posição e acrescenta as condições de lançamento de efluentes.

3.2 ADSORÇÃO

A adsorção envolve a separação de uma substância de uma fase, acompanhada pelo seu acúmulo ou concentração na superfície de outra.

O adsorvente é a fase que adsorve, e o material concentrado ou adsorvido na superfície daquela fase, é o adsorvato. Adsorção é diferente de absorção, que é o processo em que o material é transferido de uma fase para outra fase, interpenetrando nesta segunda fase para formar uma solução. O termo sorção é a expressão geral para ambos os processos. (*Slejko, 1985*).

Adsorção é a coleta seletiva e concentração sobre a superfície de um sólido, de tipos particulares de moléculas contidas em um líquido ou um gás. Por este tipo de operação, gases ou líquidos de um sistema de mistura, mesmo quando em concentrações extremamente pequenas, podem ser capturados e removidos da corrente gasosa ou líquida, usando uma grande variedade de materiais adsorventes, (*Cheremisinoff e Cheremisinoff, 1993*).

Esta tendência natural de componentes de um líquido ou gás saírem da corrente que os contém e aderirem ao adsorvente, frequentemente ocorre numa camada monomolecular e em algumas vezes em camadas multimoleculares, sobre a superfície do sólido adsorvente. Então, conclui-se que o adsorvente é um exemplo de um agente de separação de massa, usado para facilitar operações de separação, (*Humphrey e KellerII, 1997*)

Pode-se citar a adsorção física, na qual o composto fica aderido sobre a superfície do adsorvente e a adsorção química, na qual o adsorvente mostra uma forte interação com o adsorvato, similar àquela de reação química.

Quando se fala de adsorção física, moléculas do gás ou líquido alcançam a superfície do adsorvente e permanecem aderidos a ele sem nenhuma reação química.

A adsorção física pode ocorrer através de interações eletrostáticas moleculares e de forças de *van der Waals* ou ainda pode depender da configuração física do adsorvente, tal como a estrutura dos poros do carvão ativado, (*Cheremisinoff e Cheremisinoff, 1993; Suzuki, 1989*).

A carga eletrônica não se distribui de maneira uniforme e algumas partes da superfície atômica são menos negativas que outras. Em função disto, a carga positiva que se encontra no interior do átomo infiltra-se pelas áreas menos negativas externas, ocasionando uma fraca atração eletrostática entre os dois átomos, chamada de força de *van der Waals*.

As forças de “*van der Waals*” são forças interativas fracas da ordem de < 45 KJ/mol, (*Humphrey e Keller, 1997*).

As propriedades dos materiais adsorvidos tais como tamanho molecular, ponto de ebulição, massa molecular, polaridade e propriedades da superfície do adsorvente, como polaridade, estrutura e distribuição porosa, área superficial, podem juntos determinar a qualidade da adsorção. Também a natureza da fase líquida como pH, viscosidades, temperatura, tempo de contato, podem afetar a adsorção de modo significativo.

Existem alguns parâmetros que podem melhorar os resultados obtidos através da adsorção física, tais como aumentar a quantidade do adsorvente ou sua área superficial, selecionar o adsorvente mais adequado para aquele sistema a ser tratado, remover os contaminantes particulados de fácil filtração antes de se fazer a adsorção, reduzir a temperatura de adsorção, diminuir a viscosidade de modo a aumentar a velocidade de difusão, aumentar o tempo de contato, regenerar ou trocar o adsorvente com frequência.

Quando se fala de adsorção química, moléculas de gases ou líquidos ficam aderidas sobre a superfície do adsorvente por meio de uma reação química e há a formação de ligações químicas.

Os calores típicos de adsorção química são da ordem de 10 a 100 kcal/mol, que são muito maiores daqueles da adsorção física. Adsorção química que é a forma menos comum, ocorre às temperaturas maiores do que 200° Celsius, quando a energia de ativação está disponível para a quebra das ligações químicas, (*Cheremisinoff e Cheremisinoff, 1993*).

A reversibilidade da adsorção física depende das forças atrativas entre o adsorvato e o adsorvente. Se estas forem fracas, a dessorção ocorre com certa facilidade, pois o material adsorvido tende a deixar a superfície sob a ação de outra força maior que a força atuante. Então a regeneração do adsorvente é realizada por um, ou pela combinação entre os três mecanismos denominados, variação da temperatura, pressão e concentração.

No caso de adsorção química, as ligações são mais fortes e energia seria necessária para reverter o processo. A reversibilidade da adsorção química é mais dificultosa, pois a energia necessária para a dessorção seria da ordem de energia de reação, e em alguns casos fica impossível de acontecer.

Quando é difícil identificar se ocorre adsorção química ou física, o termo sorção é frequentemente usado para descrever a aderência do material sobre a superfície do adsorvente.

Embora a adsorção tenha outras formas de ocorrer, como por exemplo, na interface ar - líquido como é no caso da flotação, no presente trabalho, apenas será considerada adsorção com interface do tipo sólido-líquido. Sendo assim, sob este ponto de vista, a adsorção é a operação de transferência de massa na qual um constituinte na **fase líquida** é transferido para a **fase sólida**.

É aceitável que o processo de adsorção possa ocorrer por quatro passos consecutivos, assim descritos:

1. Difusão/Convecção,
2. Transferência de Massa Externa ao Adsorvente,
3. Difusão nos Poros e na Superfície do Adsorvente e,
4. Adsorção, (*Baup e colaboradores, 2000; Metcalf e Eddy, 2003*)

É importante observar que a transferência de massa intrapartículas envolve dois diferentes fenômenos, que são a difusão no poro, onde o adsorvato primeiro faz a difusão no líquido que preenche os poros e então é adsorvido, e a difusão na superfície, quando o adsorvato é primeiro adsorvido e então por difusão vai de um sítio ou centro de adsorção para outro.

O transporte na solução envolve o movimento do adsorvato para o adsorvente através do líquido para uma camada de filme que envolve o adsorvente, tipicamente por advecção e por dispersão no carbono de contato.

O transporte de difusão no filme envolve o transporte por difusão do material a ser adsorvido e através do filme de líquido estagnado para a entrada do poro do adsorvente. O transporte no poro envolve o transporte do material a ser adsorvido através do poro, por uma combinação de difusão molecular através do líquido do poro e/ou por difusão ao longo da superfície do adsorvente. Adsorção envolve a ligação do material a ser adsorvido aos sítios de adsorção disponíveis, (*Metcalf e Eddy, 2003*).

Dependendo da estrutura do adsorvente, vários tipos de difusão podem predominantemente ocorrer, e algumas vezes dois ou três deles competem ou cooperam entre si. O mecanismo dominante depende também da combinação do adsorvato e adsorvente e das condições de adsorção, tais como temperatura e concentração, (Suzuki, 1989)

Como a adsorção ocorre em uma série de passos, o passo mais lento é identificado como aquele de limitação para o fenômeno. Quando a adsorção é física, que é a ocorrência mais freqüente, um dos passos de transporte por difusão terá a velocidade como fator limitante, porque a velocidade do passo de adsorção é muito rápida. Quando a adsorção é química, o passo de adsorção tem sido observado como fator limitante, (Suzuki, 1989; Baup e colaboradores, 2000; Metcalf e Eddy, 2003).

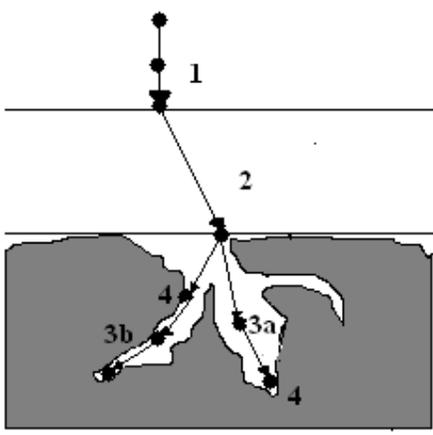
Passos da Adsorção	Posição	Fenômeno
	<p>Volume de solução</p> <p>Filme externo</p> <p>Partícula de Carvão Ativado</p>	<p>1. Difusão/Convecção</p> <p>2 Transferência Externa de Massa</p> <p>3a Difusão no Poro</p> <p>3b Difusão na Superfície</p> <p>4 Adsorção</p>

Figura 1 - Quatro passos da adsorção (adaptado de Weber e Smith, 1987 e Baup e colaboradores, 2000)

Também se pode dizer que um adsorvente com estrutura de poros dispersa como no caso de carvão ativado, os macroporos agem geralmente como poros de acesso, para que as moléculas do adsorvato alcancem o interior da partícula. Neste caso ocorre a difusão no macroporo. Quando a molécula se move na superfície do adsorvente, por exemplo, hidrocarboneto volátil sobre carbono ativado, difusão por migração da molécula adsorvente pode contribuir mais que a difusão intrapartícula, e é chamada de difusão superficial. Quando o tamanho da molécula do adsorvato fecha o tamanho do microporo, a difusão da molécula fica restrita e a velocidade de transporte no macroporo pode ter um

efeito significativo em toda a velocidade de adsorção. Este tipo de difusão no microporo é um processo que depende fortemente das propriedades do adsorvato, (*Suzuki, 1989*).

Dentre os fatores que afetam a adsorção, levando-se em consideração o adsorvato, eles incluem concentração, massa molecular, tamanho molecular, estrutura molecular, polaridade molecular, forma ou configuração espacial, natureza e competitividade dos adsorvatos. Para o adsorvente o fator mais importante e determinante da capacidade no equilíbrio e da velocidade de se chegar a esta capacidade, inclui área superficial, natureza físico-química da superfície, disponibilidade da superfície para as moléculas ou íons do adsorvato, tamanho e forma das partículas do adsorvente. Os parâmetros do sistema, como temperatura, pH, também afetam a adsorção uma vez que eles afetam a carga de um ou mais parâmetros mencionados, (*Slejko, 1985*).

Os processos de adsorção ainda não são extensivamente usados no tratamento de efluentes, mas a crescente necessidade de melhorar a qualidade do efluente tratado, incluindo redução de compostos tóxicos, tem levado aos estudos do processo de adsorção em carvão ativado, (*Metcalf e Eddy, 2003*).

Ao estudar as características de adsorção em fase líquida, pode-se dizer que é a soma algébrica de todas as forças, medida pela quantidade de substâncias adsorvidas pelo carvão ativado. Seguem abaixo alguns fatores de influência na adsorção de interface carbono ativado / líquido, (*Hassler, 1974*).

- a) Atração do carbono para o soluto
- b) Atração do carbono para o solvente
- c) Poder de solubilização do solvente para o soluto
- d) Associação
- e) Ionização
- f) Efeito da orientação do solvente na interface
- g) Competitividade na interface pela presença de múltiplos solutos
- h) Interação de múltiplos solutos entre si.
- i) Coadsorção (adsorção de dois ou mais componentes sobre um adsorvente, cada um afetando a adsorção do outro).
- j) Tamanho molecular das moléculas
- k) Distribuição do tamanho de poros no carbono ativado

- l) Área superficial do carbono ativado
- m) Concentração dos constituintes na fase líquida

Também se pode acrescentar o tempo de residência do sistema, pH e temperatura da fase líquida, viscosidade e velocidade de difusão para a transferência de massa.

Os compostos inorgânicos apresentam uma ampla faixa de adsorvidade. Em um extremo, estão os sais solúveis como cloreto de potássio e sulfato de sódio que são vistos como não adsorvíveis por carvão ativado. Em outro extremo está o iodo, que é um dos compostos adsorvíveis mais conhecido. Entre estes dois extremos, há todos os graus de adsorvidade, sendo que a adsorção de algumas substâncias pode vir acompanhada por mudanças químicas, (*Hassler, 1974*).

Uma relação inversa entre a adsorção de uma substância de um solvente e a sua solubilidade naquele solvente que a contém, geralmente pode ser prevista. Por exemplo, a solubilidade de compostos orgânicos em água dentro de uma classe química particular decresce com o aumento da massa e tamanho molecular. A adsorção aumenta como numa série ascendente, principalmente porque a expulsão das grandes moléculas hidrofóbicas da água permite um aumento do número de ligações água-água, (*Hassler, 1974*).

O tamanho molecular afeta a difusão e transporte de massa intrapartícula e dentro dos poros. Moléculas menores são mais rápidas. Contudo, moléculas grandes de uma classe química, podem ser adsorvidas mais rapidamente que outras menores se alta força de ligação ou energia de adsorção estiverem envolvidas, (*Weber e Morris, 1963*).

Muitas substâncias orgânicas podem existir como espécies iônicas. Gorduras, fenóis, ácidos entre muitas outras espécies ionizam em água sob determinadas condições de pH. As propriedades físicas e químicas de compostos podem mudar sob ionização e isto pode afetar a adsorção. Observa-se que para alguns casos de substâncias anfóteras (que podem se comportar ora como ácidos, ora como bases), reações de troca e reações eletrostáticas não são significativas e a adsorção de solutos polares de água é maior para espécies neutras do que para espécies iônicas. O efeito da ionização decresce à medida que o composto fica mais complexo, (*Slejko, 1985*).

Um soluto polar será fortemente adsorvido de um solvente apolar por um adsorvente polar, e ao oposto, um soluto apolar irá preferir um solvente polar para um adsorvente apolar, (*Slejko, 1985*).

Em carvão ativado a adsorção de uma fase líquida é classificada geralmente como apolar ou adsorção do tipo hidrofóbica. É usada para remover contaminante menos polar de uma solução polar, (*Cheremisinoff e Cheremisinoff, 1993*).

A adsorção é geralmente exotérmica, com mudanças de entalpia na ordem daquelas obtidas para condensação e cristalização. O equilíbrio ou capacidade de adsorção num determinado sistema aumenta com o decréscimo da temperatura, (*Cheremisinoff e Cheremisinoff, 1993; Slejko, 1985*).

Contudo, porque a cinética de adsorção é geralmente controlada por difusão de massa, a velocidade para a obtenção do equilíbrio geralmente aumenta com o aumento da temperatura, (*Slejko, 1985*).

3.2.1 EQUILÍBRIO E ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Em operações de ordem prática, a capacidade máxima de um adsorvente não pode ser completamente utilizada porque a transferência de massa envolve o contato real do processo do fluido com o sólido. Com a finalidade de estimar praticamente a capacidade de adsorção dinâmica é necessário ter a informação sobre o equilíbrio de adsorção.

Equilíbrio de adsorção é obtido quando o número de moléculas que chegam à superfície é igual ao número de moléculas que deixam à superfície do adsorvente em um fluido. As moléculas adsorvidas trocam energia com a estrutura atômica da superfície desde que o tempo de adsorção seja longo o suficiente para que elas tenham um equilíbrio com a superfície atômica. Para deixar a superfície, as moléculas adsorvidas têm que tomar energia da flutuação de energia térmica na superfície, tal que a energia correspondente para a componente vertical de suas vibrações seja maior que o valor limite da energia de ligação, (*Cheremisinoff e Cheremisinoff, 1993*).

Quando um adsorvente está em contato com o meio que o rodeia de certa composição, a adsorção ocorre e, após tempo suficientemente longo, o adsorvente e sua

vizinhança alcançam o equilíbrio. A relação entre a quantidade adsorvida, e a concentração da fase fluída, c_e , na temperatura T , é chamada de isoterma de adsorção em T (Equação 1).

$$q = q (c_e) \quad \text{em } T \quad \text{(Equação 1)}$$

As isotermas de adsorção são descritas através de várias funções matemáticas, algumas das quais são baseadas na simplicidade da adsorção e dessorção e outras em modelos empíricos, (*Suzuki, 1989*).

Uma isoterma de adsorção é um método simples e prático de determinar o uso de carvão ativado para uma determinada aplicação. Uma isoterma de fase líquida mostra a distribuição do adsorvato (aquele que é adsorvido) entre a fase adsorvente e a fase da solução no equilíbrio. É plotada a quantidade do adsorvato adsorvido por unidade de massa do carvão pela concentração do adsorvato remanescente na solução.

As equações das isotermas de Langmuir e Freundlich são os dois modelos mais usados para descrever o equilíbrio na adsorção, (*Suffet e McGuire, 1980*).

A isoterma de Freundlich é a mais comumente usada para descrever características de adsorção de carvão ativado em fase líquida (como água e efluentes), (*Metcalf e Eddy, 2003*).

Geralmente uma linha reta pode ser obtida pelo uso de equação empírica de Freundlich, observada na equação 2, que relata a quantidade de adsorvato na solução em relação àquela na fase adsorvida, pela expressão:

$$x/m = k c_e^{1/n} \quad \text{(Equação 2)}$$

Sendo:

- x = quantidade do adsorvato adsorvido
- m = massa do adsorvente
- x/m = concentração na fase adsorvente, que é a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa do adsorvente.
- c_e = concentração de equilíbrio do adsorvato na solução após a adsorção.
- k e n são constantes empíricas de Freundlich.

Pelo uso de logaritmo pode-se linearizar a equação 2, obtendo a equação 3:

$$\text{Log } (x/m) = \text{log } k + 1/n \text{ log } c_e \quad (\text{Equação 3})$$

Esta equação é uma linha reta da qual o coeficiente angular é $1/n$ e $\text{log } k$ é a interseção desta reta com o eixo y , (*Cheremisinoff e Cheremisinoff, 1993; Metcalf e Eddy, 2003*).

A constante k pode ser interpretada como um indicador da capacidade de adsorção enquanto $1/n$ é um indicativo da energia ou intensidade de reação, (*Slejko, 1985*).

Obtém-se k pela interseção da reta com o eixo vertical quando $c=1$ e $1/n$ é coeficiente linear da reta obtida pela linearização.

Idealmente uma linha reta é obtida, mas há casos em que isto não acontece. Pode-se mencionar o fato onde uma impureza está presente na solução, ou há dois adsorvatos presentes e estes são adsorvidos em diferentes velocidades, com diferentes capacidades de adsorção. Também nos casos em que 3 componentes estão presentes e todos os três são adsorvidos em diferentes graus. Estas são situações em que a adsorção não apresentará uma linha reta, (*Cheremisinoff e Cheremisinoff, 1993*).

As isotermas fornecem informações importantes sobre o comportamento de um determinado adsorvente, tais como a sua máxima capacidade de adsorção para um determinado adsorvato, a estimar a dosagem mínima necessária para se obter o objetivo de tratamento. Também permite a comparação entre diferentes adsorventes, avaliar a influência de variáveis, como pH, temperatura, tempo de contato. Enfim, é um excelente recurso para se definir condições ideais para uma operação em escala real a ser usada posteriormente.

A isoterma de Langmuir é a primeira isoterma de adsorção desenvolvida teoricamente. Muitas outras equações foram propostas mais tarde onde os ajustes dos resultados experimentais foram baseados nesta equação ou estas equações foram desenvolvidas usando o conceito de Langmuir. Na verdade a equação de Langmuir ainda tem um importante papel nas teorias de adsorção física tanto quanto nas teorias de adsorção química. A equação também tem sido obtida usando conceitos estatísticos de termodinâmica, além do estudo cinético, (*Bansal e Goyal, 2005*).

A isoterma de Langmuir foi desenvolvida assumindo que:

- As moléculas são adsorvidas na superfície do adsorvente em um número fixo de sítios (ou centros ativos) acessíveis, com localização bem definida,
- Todos os centros ativos têm energia equivalente,
- A adsorção é reversível,
- Cada centro ativo pode adsorver apenas uma molécula,
- Não há interação entre as moléculas adsorvidas e os centros ativos de sua vizinhança. (*Ruthven,1984; Humphrey e Keller,1997; Bansal e Goyal, 2005*).

Quando a velocidade de adsorção das moléculas sobre a superfície do adsorvente é a mesma da velocidade de dessorção das moléculas da superfície obtém-se o equilíbrio. Pode-se dizer que a velocidade na qual a adsorção ocorre é proporcional às forças na sua direção, que é a diferença entre a quantidade adsorvida numa dada concentração e a quantidade que pode ser adsorvida naquela concentração. Na concentração de equilíbrio esta diferença é zero, (Metcalf e Eddy,2003).

A isoterma de Langmuir é definida como mostrada na equação 4:

$$x/m = (ab c_e) / (1+b c_e) \quad \text{(Equação 4)}$$

Sendo:

- **x** = quantidade do adsorvato adsorvido, mg.
- **m** = massa do adsorvente, g.
- **x/m** = concentração na fase adsorvente, que é a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa do adsorvente.
- **c_e** = concentração de equilíbrio do adsorvato na solução após a adsorção.
- **a,b** são constantes empíricas de Langmuir.

A constante **b** representa a energia de adsorção dos elos (unidade recíproca da concentração, L/mg) e **a** é a constante que representa a capacidade de adsorção máxima

correspondente para o recobrimento da superfície do adsorvente por uma camada monomolecular, mg/g, (*Bhattacharjee e colaboradores, 2003; Neely e Isacoff, 1982*).

As constantes podem ser determinadas plotando $c_e / (x/m)$ versus c_e , como mostrada na equação 5:

$$c_e / (x/m) = 1/a b + 1/a c_e \quad \text{(Equação 5)}$$

A correspondência de dados experimentais à equação de Langmuir não significa que as suposições indicadas são válidas para o sistema particular que está sendo estudado, porque as suposições iniciais podem ter efeito cancelado, (*Suffet e McGuire, 1980 ; Metcalf e Eddy, 2003*).

Na isoterma de Langmuir tem-se a preferência da adsorção indicada pela constante **a**, sendo quanto maior o seu valor, maior a preferência de adsorção. A característica essencial da isoterma de Langmuir pode ser expressa pela constante adimensional chamada parâmetro de equilíbrio, a qual é definida como demonstrado através da equação 6:

$$R_L = 1/(1+bc_o) \quad \text{(Equação 6)}$$

Sendo c_o a concentração inicial do metal (mg L^{-1}) e **b** é a constante de Langmuir.

Os valores de R_L entre 0 e 1 indicam adsorção favorável na análise da isoterma de Langmuir, enquanto o valor de n apresenta a mesma função na isoterma de Freundlich quando apresenta valores entre 2 e 10 ou $1/n$ de 0,5 a 0,1, (*Coelho e Nascimento, 2005*).

3.2.2. SIGNIFICADO DA ISOTERMA E CAPACIDADE DE ADSORÇÃO

A isoterma avaliará se um composto específico é removido a um grau desejável por um carvão ativado ou adsorvente em particular. Pode-se erguer uma vertical paralela ao eixo y, a partir da horizontal em c_o , até que ela encontra a reta isoterma. Seguir então horizontalmente, paralelamente ao eixo x até que ela intercepte o eixo y. Este ponto corresponderá a $(x/m)_{c_o}$, que representa a quantidade do adsorvato adsorvido por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio. Esta é a capacidade máxima do adsorvente nestas condições de teste.

Dos valores de (x/m) , a quantidade do líquido tratado pode ser calculado usando a fórmula 7: , (Cheremisinoff e Cheremisinoff, 1993).

$$W_{C_0} = [(x/m)_{C_0} \cdot (W)] / C_0 \quad \text{(Equação 7)}$$

Sendo:

- W_{C_0} = massa teórica do líquido tratado por grama de adsorvente
- $(x/m)_{C_0}$ = capacidade por grama do adsorvente na concentração de entrada
- W = massa do líquido usado no teste da isoterma
- C_0 = concentração de entrada (influyente)

Se o líquido foi medido em volume, o mesmo cálculo deve ser usado, pela substituição de V_c e V na equação 7 acima descrita e a equação 8 é obtida:

$$V_{C_0} = [(x/m)_{C_0} \cdot (V)] / C_0 \quad \text{(Equação 8)}$$

Sendo:

- V_{C_0} = volume teórico do líquido tratado por grama de adsorvente
- $(x/m)_{C_0}$ = capacidade por grama do adsorvente na concentração de entrada
- V = volume do líquido usado no teste da isoterma
- C_0 = concentração de entrada (influyente)

Comparação entre dois ou mais adsorventes pode ser feita com o uso comparativo das suas isotermas. Os valores para cada isoterma podem ser plotados em papel com escala logarítmica, sendo a concentração do adsorvato na solução representado na escala horizontal e a massa do adsorvato adsorvido por massa do adsorvente na escala vertical, conforme demonstrado na figura 2 . Geralmente o adsorvente com maior valor de $(x/m)_{C_0}$ será preferido para aquela aplicação, (Cheremisinoff e Cheremisinoff, 1993).

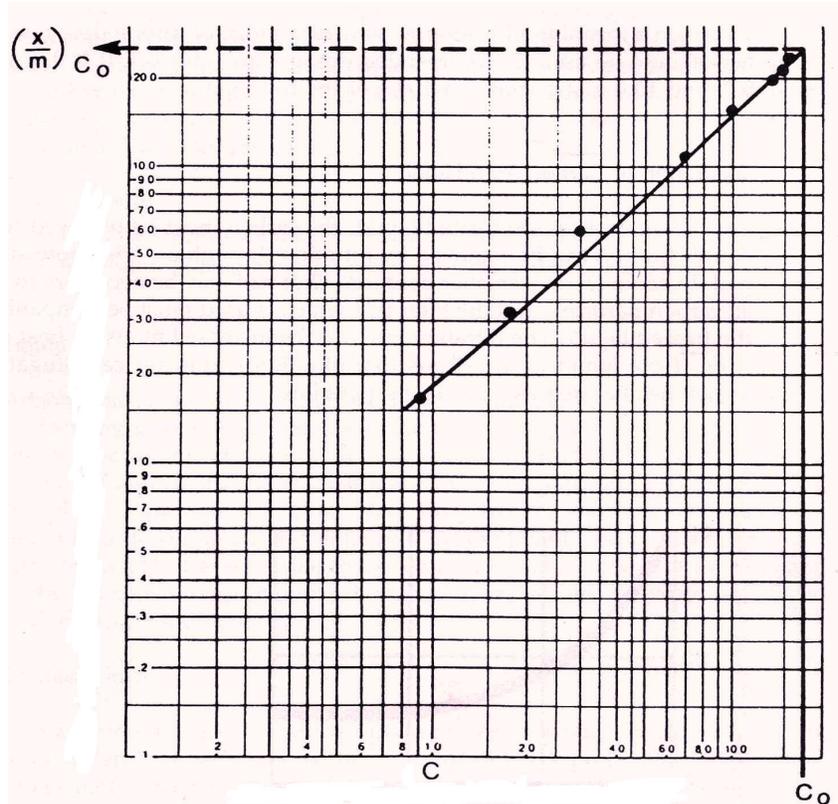


Figura 2 - Exemplo de isoterma
 Fonte Cheremisinoff e Cheremisinoff, 1993

3.2.3 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA ADSORÇÃO EM FASE LÍQUIDA E SUAS VARIÁVEIS

A. TAMANHO DE PARTÍCULA DO ADSORVENTE:

Em aplicações em fase líquida, a transferência do adsorvato da solução para o carbono, deve ocorrer pela transferência do adsorvato para a superfície da partícula do adsorvente e também pela migração do adsorvato da superfície do adsorvente para os sítios de adsorção nos poros. A transferência do adsorvato é apreciavelmente maior do que a migração.

A velocidade de adsorção varia com o diâmetro da partícula utilizada nos testes. Para aumentar a velocidade de adsorção e diminuir o tempo necessário para completar a

isoterma, é recomendado que o carvão ativado granulado seja pulverizado tal que 95% seja passante por peneira de 325 MESH (0,037mm). A pulverização não aumenta a área superficial de modo significativo, (Cheremisinoff e Cheremisinoff, 1993).

O aumento na área superficial em muitos casos é menor do que 1%, devido ao fato de que a maior parte da área superficial é favorecida pelas paredes dos poros mais do que pela superfície externa das partículas do carbono, (Cheremisinoff e Cheremisinoff, 1993).

B. TEMPERATURA DO LÍQUIDO

A adsorção é geralmente uma função da temperatura. Para aplicações em fase líquida, recomenda-se que a temperatura a ser utilizada seja a mais próxima possível das condições operacionais do processo em estudo. Para a condução dos testes em laboratório, é recomendado primeiro avaliar a temperatura da operação. Se a adsorção ocorrer a esta temperatura, então os parâmetros da planta não devem ser alterados. Caso contrário, avaliar outras faixas de temperatura, para cima e para baixo. A seleção da temperatura é dependente da viscosidade do líquido, estabilidade térmica das características do líquido e praticidade de mudanças da temperatura do processo.

C. PH DO LÍQUIDO

A adsorção também é uma função do pH do líquido. Como no caso descrito acima, prefere-se trabalhar com as condições do processo. Caso em experimentos se verifique que o pH do processo não é adequado, outras faixas de pH devem ser investigadas. Observar a possibilidade de mudanças no processo, ou seja, se o pH ideal para a adsorção não altera ou degrada o produto tratado.

D. TEMPO DE CONTATO

O tempo de contato no processo de adsorção é um parâmetro muito importante, pois deve ser o suficiente para que se obtenha o equilíbrio. Os experimentos são realizados para determinar qual o tempo necessário. Uma maneira de se determinar é colocando 0,5 g em 100 mL de solução (quando a viscosidade é próxima da água). Em cada porção, sob agitação, permitir o contato por tempos variados, na temperatura e pH do processo. Por exemplo, no copo Número 1, deixar 30 minutos, no Número 2 deixar 45 minutos, e assim por diante. Ao final de cada tempo, remover o carvão ativado (por filtração, por exemplo) e determinar a concentração remanescente em cada copo.

E. DOSAGEM DO ADSORVENTE

A isoterma deve ser obtida a variadas massas de adsorvente. Utilizar vários copos com massas de adsorvente de 0,05; 0,10; 0,20 até 10 gramas, em 100 ou 200 mL de líquido a tratar.

F. SEPARAÇÃO DO ADSORVENTE

Após a adsorção e antes da análise da solução para determinar o composto remanescente, o adsorvente deve ser removido. Utilizar algum método eficiente de remoção como filtração em papel ou membrana de filtração. Se o líquido for muito viscoso, pode acelerar a filtração pelo uso de vácuo ou utilizar centrifugação.

G. ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO REMANESCENTE

Após a remoção do adsorvente, o composto remanescente deve ser analisado por alguma técnica analítica, conforme seja mais apropriada para aquele composto a analisar. Por exemplo, pode-se fazer uso de titulação, espectrofotometria, cromatografia, colorimetria, dentre outros.

H. AVALIAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO GRANULADO EM COLUNA

Quando se necessita de dados para operação em escala real para o uso de carvão ativado granulado, são necessários dados além da isoterma de adsorção. A velocidade de passagem do líquido pela coluna, zona de transferência de massa, capacidade de adsorção e o tempo de contato, devem ser determinados a fim de se saber o tamanho e número de colunas necessárias para o bom funcionamento do sistema.

A área de um leito de carvão ativado onde a adsorção está ocorrendo é chamada de zona de transferência de massa (ZTM). Depois que o líquido contendo o composto a ser removido passar pela região do leito cuja profundidade é igual à zona de transferência de massa, a concentração do contaminante no líquido terá sido reduzido para o seu valor mínimo. Nenhuma adsorção ocorrerá dentro do leito abaixo da ZTM. No topo do leito o carvão ativado granulado fica saturado, a ZTM se move ao longo da profundidade do leito até ser alcançado o ponto de ruptura. Pode-se dividir conceitualmente a coluna em três partes por assim dizer:

- Zona do topo saturada em equilíbrio com o líquido de entrada

- Região abaixo da ZTM onde o leito não foi ainda utilizado
- Região entre estas duas regiões denominada zona de transferência de massa onde a adsorção ocorre, (Metcalf e Eddy,2003,Neely e Isacoff, 1982)

A concentração do componente adsorvível no efluente líquido começa a aumentar à medida que a ZTM começa a se aproximar da base da coluna. A concentração a ser considerada como valor do ponto de ruptura é geralmente definida como um valor arbitrário fixado a partir de uma fração da concentração do líquido de entrada. Em alguns casos é definido como o primeiro valor da concentração a ser detectável ou igual ao máximo valor permitido, (Neely e Isacoff, 1982)

Valores típicos de ponto de ruptura (quebra) são considerados quando a concentração do efluente alcança 5 % do valor da entrada. A saturação do leito é assumida quando a concentração do efluente apresenta 95% da concentração de entrada. O comprimento da ZTM é uma função da velocidade hidráulica aplicada além das características do carvão ativado. Se a velocidade é elevada em demasia, a profundidade de ZTM será longa demais e será maior que a profundidade do leito da coluna, e os constituintes não serão removidos completamente pelo carvão. Na saturação completa do carvão ativado a concentração do efluente será igual à concentração da entrada, (Metcalf e Eddy,2003).

A figura 3 mostra esquematicamente o deslocamento da zona de transferência de massa em relação à altura do leito, em função do tempo de utilização.

O comprimento da ZTM varia com a velocidade do líquido, porque dispersão, difusão e formação de canais preferenciais em grânulos medianos, estão diretamente relacionadas com a velocidade de líquido. Para uma curva de ponto de ruptura simétrica demonstra-se que o comprimento da ZTM (H_{ZTM}) está relacionado com o comprimento da coluna (Z) e os volumes passados pela coluna V_B e V_E , como demonstrado na equação 9, (Metcalf e Eddy,2003).

$$H_{ZTM} = Z \cdot (V_E - V_B) / \{ V_E - [0,5 \cdot (V_E - V_B)] \} \text{ (Equação 9)}$$

Sendo:

H_{ZTM} = comprimento da zona de transferência de massa, metro.

Z = comprimento da coluna de adsorção, metro.

V_E = volume percolado pela coluna até a saturação, L ou m^3 .

V_B = volume percolado pela coluna até o ponto de ruptura, L ou m^3 .

Quando plota-se a quantidade removida no eixo vertical e o volume percolado pela coluna no eixo horizontal obtêm-se uma curva. A área acima da curva de ponto de ruptura representa a massa adsorvida na coluna e é igual à equação 10:

$$f(C_o - C) dV \quad (\text{Equação 10})$$

Integrando de $V=0$ a $V=V$ o volume do ponto de quebra é obtido para a saturação $C=C_o$, sendo C_o a concentração de entrada, C a concentração de saída e V o volume percolado, (Metcalf e Eddy,2003).

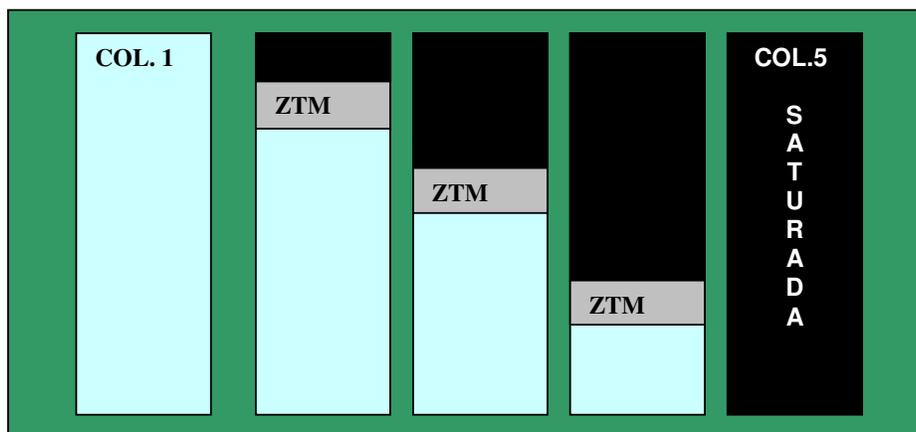


Figura 3 - Deslocamento da zona de transferência de massa em relação à profundidade da coluna de carvão ativado,

Para determinar a capacidade de adsorção de carvão ativado granulado pode-se utilizar ASTM D 3922/80. Nesta técnica determina-se a capacidade de adsorção de carvão ativado granulado para a remoção de compostos indesejados em líquidos, tais como água potável, resíduos sanitários e efluentes industriais, para a remoção de cor, sabor, odor, agentes tóxicos, demanda química de oxigênio (DQO) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO). A capacidade de adsorção do CAG (carvão ativado granulado) é determinada pela percolação da amostra de líquido com qualidade pré-determinada, usando taxa de passagem fixada, através de um leito de carvão ativado granulado contido numa coluna transparente, até que se obtenha a qualidade de efluente desejada. Também é usada quando

se quer comparar o desempenho de diferentes tipos de carvões ativados granulados para uma mesma condição de teste, (Neely e Isacoff, 1982).

Para determinar a Zona de Transferência de Massa (ZTM) e obterem-se dados mais aproximados daqueles a utilizar no dimensionamento de um sistema em escala real, pode-se utilizar testes em escala intermediária. A adsorção passará a ser estudada em função da altura do leito, observando-se o efeito provocado pela zona de transferência de massa. Faz-se a montagem de colunas verticais em série (mínimo de 4 colunas) ou número que se considerar necessário. Tais colunas são compatíveis com o líquido e devem possuir diâmetro mínimo de 2,54 cm, alinhadas para receber o fluxo descendente em série. Recomenda-se que a razão entre o comprimento e o diâmetro da coluna seja no mínimo 2 para 1, mas razão maior que esta de 2:1 determinará melhores resultados, (Hassler 1974; Slejko,1985)..

Como a difusão afeta a velocidade de adsorção, pode haver casos em que seja necessário aquecer o líquido. Procura-se trabalhar com temperatura mais próxima possível daquela de operação em escala real, do mesmo modo com o pH ou outra condição que se considerou importante para a operação.

3.3 SISTEMAS DE TRATAMENTO

Os efluentes líquidos industriais e municipais freqüentemente apresentam metais, tal como o chumbo. Os métodos para tratamento de efluentes normalmente incluem precipitação, coagulação, flotação, sedimentação, filtração, processos por membranas, técnicas eletroquímicas, troca iônica, processos biológicos, reações químicas, adsorção. Cada método tem suas vantagens e limitações, (Adeyiga, 1998; Goel e colaboradores, 2005).

Para efluentes com elevada concentração de metais os processos de precipitação (hidróxido e sulfito) são os mais econômicos. A remoção de metais e íons metálicos de transição como cobalto, cromo, cobre e chumbo de águas subterrâneas, quando se tem baixos teores (100 a 500 µg/l)., pode ser realizada utilizando resina de troca iônica seletiva, tais como Amberlit IRC748 e Duolit GT73, (Vilensky e colaboradores, 2002).

Quando metais na forma inorgânica, incluindo cádmio, níquel, cobre, chumbo, cromo, arsênio e outros, são encontrados em efluentes, podem ser precipitados como hidróxidos por adição de soda cáustica. A co-precipitação com $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ou $\text{Al}(\text{OH})_3$ pode ser preferida, e certos metais têm que ser precipitados como sulfitos, sulfatos, oxidados ou reduzidos para forma precipitável, (Wesley e colaboradores, 1986).

Todavia, muitos efluentes de produção de metais contêm substâncias, tais como agentes complexantes, que diminuem a eficiência do processo de precipitação, permitindo concentrações relativamente altas no despejo. Um tratamento complementar de polimento pode ser necessário antes do descarte do efluente. Estes tratamentos terciários também podem ser usados como tratamento primário para a remoção de baixas concentrações de metais. Como exemplos destes tratamentos, temos a osmose reversa, resinas de troca iônica e adsorção, (Reed e Jamil, 1995, Wesley e colaboradores, 1986).

Os tratamentos por osmose e resinas requerem elevados custos de instalação e manutenção.

O carvão ativado é amplamente utilizado para a remoção de compostos orgânicos, mas menos explorado para a remoção de inorgânicos. As técnicas de adsorção vêm se mostrando atrativas e de simples uso para a remoção de metais.

A adsorção de chumbo por carvão ativado tem sido pesquisada por vários autores, e a seguir apresentamos alguns trabalhos:

Reed e Aranachalam, 1994, estudaram a remoção de chumbo usando carvão ativado granular de coco, em coluna, com efluente sintético. Observaram que quando a relação adsorvato/adsorvente aumenta o pH de solução também aumenta. É considerado que a valores mais baixos que o pH 6 (pH de precipitação de $\text{Pb}(\text{OH})_{2(s)}$) uma combinação de adsorção e precipitação na superfície do material são os responsáveis pela remoção de Pb. A influência do pH também é apresentada como fator crítico para o tratamento em colunas. Um aumento repentino na concentração do efluente da coluna corresponde com o decréscimo no pH do efluente. As soluções contendo Pb e compostos orgânicos (ácido Acético e EDTA) foram tratadas com carvão ativado. A saturação da coluna ocorreu entre 150 e 175 VL, (VL=Volume do Leito) para 10 mg/L e entre 100 e

120 VL para 50 mg/L. A regeneração da coluna com ácido nítrico 0,1N e soda teve bons resultados e usou 1 litro (aproximadamente oito VL).

Goel e colaboradores, 2005, pesquisaram a adsorção de Pb por carvão ativado quimicamente modificado. A partir de carvão ativado de casca de coco produzido na Índia, os autores modificaram a sua superfície pelo tratamento com Na₂S, de modo a enriquecer a superfície com 7,9% de S. O carvão ativado original e o carvão ativado modificado foram testados em colunas de 0,4 m de altura de leito com alimentação constante de 6 mg/L e taxa de 3 a 10,5 m³m⁻²h⁻¹. A capacidade de adsorção demonstrou ter um melhor resultado com taxa de 7,5 m³m⁻²h⁻¹. A adsorção obtida com o carvão ativado modificado apresentou um acréscimo de 35 % na capacidade de adsorção em relação ao carvão original. A capacidade máxima obtida foi de 2,89 mg/g. Os experimentos foram feitos com pH inicial de 5, mas o pH do efluente aumenta para 6,4 a 7,35 após 10 horas de uso, indicando a relação dos íons álcalis da superfície do carvão ativado. Os baixos valores de Pb durante o estágio inicial sugerem a precipitação de Pb (OH)₂ sobre o leito. Observando o pH da saída, a liberação de espécies catiônicas H⁺ no efluente durante a adsorção de Pb (II) sobre o carvão ativado modificado, sugere que a adsorção de Pb (II) sobre o carvão ativado modificado é inicialmente por precipitação superficial seguida por troca iônica e formação de complexo superficial do Pb (II) à superfície carbônica.

Budinova e colaboradores, 1994, estudaram a remoção de metais chumbo, cobre e cádmio de solução aquosa por carvões ativados de diferentes materiais. Estes carvões ativados foram preparados por pirólise com vapor de água usando materiais como caroço de alperce (*Prunus armeniaca* ou *Armenian plum*), que é uma fruta semelhante ao pêssego ou nectarina, de cor amarela a laranja podendo ter pontos vermelhos. Além desta, também testou casca de coco e carvão de lignita. Uma de suas conclusões foi que a natureza química da superfície de carvão ativado e a presença de mais de um destes metais, têm grande influência nos resultados de adsorção. Todos os materiais testados apresentaram habilidade em adsorver íons metálicos de solução com a capacidade aumentando na ordem de Cd⁺² < Zn⁺² < Cu⁺² < Pb⁺². Outra importante conclusão deste artigo é que a adsorção a pHs baixos é negligenciável e aumenta consideravelmente a valores de 3-4.

Netzer e Hughes, 1984, estudaram a remoção de cádmio, chumbo e cobalto em 10 tipos de carvões ativados comerciais, entre eles, de madeira dura, casca de coco, casca de coco lavado, betuminoso, lignita, carvão mineral, petróleo. Os resultados mostraram

grande variação de adsorção para os três metais. Observou-se a remoção de 100 % de Pb para 0,1 g de carvão ativado com tempo de contato de 2 horas, pH 4 e concentração de Pb de 8 mg/L. Na presença de outros metais como cobalto, cobre, observou-se uma diminuição na remoção do Pb, sendo necessário aumentar a massa de carvão ativado utilizado para valores de 0,2 a 0,3g. O pH foi o mais importante parâmetro que afeta a adsorção, sendo encontrado pH 4 como sendo ótimo para adsorção de Cobalto, Chumbo e Cobre.

Zhang e Valix, 2005 prepararam carvões à base de bagaço de cana de açúcar, por processo de ativação a vapor e pelo processo de ativação química e avaliaram a remoção de chumbo. Os autores buscaram o esclarecimento de regras das propriedades físicas e químicas dos carvões ativados como base para o desenvolvimento de adsorventes com propriedades específicas para a adsorção de metais. O estudo propôs um modelo empírico para relacionar as propriedades do carvão ativado, área superficial, diâmetro de poros e concentração de heteroátomos, com a capacidade na adsorção de chumbo. Os testes foram conduzidos com concentração de 5mg/L e pH 1 e concluíram que o uso de um pH baixo pode resultar em adsorção competitiva do H^+ e Pb^+ sobre a superfície do carbono. A adsorção de H^+ sobre a superfície pode gerar uma superfície positiva e causar a repulsão das cargas positivamente carregadas do chumbo. O estudo sugere que a este baixo pH a adsorção ainda ocorre. Os carvões ativados produzidos apresentaram remoção de Pb na ordem de 7 mgPb/gCA. A adsorção de chumbo sobre carvão ativado obtido de bagaço de cana foi influenciada pelas características de textura e superfície química do carvão ativado, aumentando a área superficial e o tamanho de poros, aumenta a adsorção de íons de chumbo. Relacionando adsorção de chumbo com os heteroátomos (S, N, O e H) o, observou-se que a presença de grupos de S e N contribuiu com a alcalinidade do carbono, e grupos O e H contribuíram para a acidez do carbono. A maior adsorção de espécies de chumbo de carga positiva sobre carvões contendo maiores quantidades de elementos do grupo de oxigênio e hidrogênio é condizente com a predominância de cargas negativas em carbonos ácidos.

Machida e colaboradores, 2005, avaliaram a influência de cobre e chumbo, nos modelos de adsorção simples e de componentes binários (ambos os metais presentes na mesma solução), usando efluente sintético, sobre carvão ativado de coco. O pH foi mantido abaixo de 6,1. Foi empregado o modelo de Langmuir para a avaliação dos resultados, que

apresentou boa linearidade. O estudo revelou que o Pb sempre foi adsorvido em quantidades maiores do que o cobre, podendo-se assumir que o Cu(II) e Pb(II) são adsorvidos nos mesmos sítios ativos. O estudo de dessorção revelou que o sistema é reversível.

Krishnan e Anirudhan, 2003, avaliaram a cinética de adsorção de chumbo combinado com agentes complexantes, PbEDTA (Pb-etilenodiaminotetraacético) , PbNTA (ácido nitroacético) sobre carvão de serragem de madeira, os quais foram obtidos pelo método de ativação com K_2CO_3 e vapor. O estudo revelou que a adsorção de Pb(II) na ausência de ligantes tem um pH ótimo para os valores de 6,5 a 8, sendo a máxima remoção no pH 6,5. Na presença de ligantes a remoção obtida foi na faixa de pH 2 a 5 e foi reduzida significativamente na faixa de pH 6 a 8. A máxima redução ocorreu a pH 5. Estudos cinéticos em banho finito revelaram que a adsorção de Pb(II) de solução pode ser descrito como um modelo de pseudo-primeira ordem para ambos os carvões ativados testados. Os modelos cinéticos de Langmuir e Freundlich foram utilizados e o estudo demonstrou que Langmuir é a melhor escolha para prever os dados de equilíbrio dos carvões ativados testados.

A adsorção por carvão ativado tem-se mostrado atrativo para muitos cientistas por sua eficiência para remoção de baixos teores de metais. Mas este processo não é muito bem explorado devido aos custos na utilização deste material. (Adeyinga e colaboradores, 1998).

Contudo, esta afirmação não é mais válida, devido à grande disponibilidade de carvão ativado no mercado nacional, o que vem reduzindo os seus preços ao longo dos anos. Aliado a este fato, as crescentes exigências nos parâmetros de lançamento de efluentes com índices cada vez menores, bem como nos parâmetros de potabilidade de água, fazem com que a alternativa de tratamento com carvão ativado, em muitos casos, seja a melhor solução. A simplicidade de utilização, com instalações operacionais também simplificadas, são condições atraentes para a aplicação deste produto na área ambiental.

Muitos autores vêm buscando materiais alternativos para a remoção de metais de efluentes líquidos contaminados, conforme citados a seguir:

Bhattacharjee e colaboradores, 2003, estudaram a adsorção de Pb de uma solução sintética em material inorgânico marinho, conseguindo nas condições dos testes, remoção maior que 99,5%.

Rowley e Cunningham, 1983, estudaram a adsorção de metais (Hg,Pb,Cd) utilizando borracha de pneus descartados. A adsorção de chumbo não envolveu nenhum deslocamento do zinco da estrutura da borracha e não é competitiva com cádmio ou mercúrio, sugerindo um mecanismo onde os centros de ligação usados pelo chumbo são diferentes daqueles usados pelo cádmio ou pelo mercúrio. No caso do Cd e Hg há o deslocamento do Zn da estrutura da borracha deduzindo que ocorre, pelo menos parcialmente, troca iônica com o zinco.

Adeyinka e colaboradores, 1998, estudaram a remoção de metais como Pb, Ni, Zn usando folhas de árvores secas, moídas e peneiradas. O estudo usou solução sintética, e obteve resultados de remoção de chumbo para as diversas folhas da ordem de 80%. Comparou com carvão ativado, onde obteve remoção de 93,9 % para chumbo, mas não identificou ou caracterizou este adsorvente.

Minamisawa e colaboradores, 2004, investigaram a remoção de Cd (II) e Pb (II) em pH 2 -6,7 sobre biomateriais como quitosana, café, chá verde, chá, yuzu (fruta japonesa cítrica, que tem o tamanho e aparência de uma tangerina do gênero Citrus), aloe (planta tipo babosa, *Aloe aruborens*), chá japonês e sobre carvão ativado em pó e zeólita.

Chá verde, chá, e chá japonês (*coarse tea*) foram usados após terem sido extraídos com água quentes e secos ao ar. O café foi preparado de uma mistura de quatro tipos de cafés: do Brasil, Colômbia, Guatemala, espécies da Arábia e de espécies robustas da Indonésia. Os biomateriais após terem sido preparados, foram submetidos ao contato com solução sintética e os valores de remoção para alguns foram comparáveis a carvão ativado e zeólita. Segundo os autores, os biomateriais, exceto quitosana, são capazes de adsorver grandes quantidades de íons de chumbo e de cádmio. A elevada capacidade de adsorção dos biomateriais preparados de plantas é promissora no desenvolvimento de um adsorvente original de baixo custo. Destes resultados, conclui-se que a remoção de metais pesados usando biomateriais poderia ser um método útil e econômico para o tratamento de despejos líquidos.

Podem-se observar na Tabelas 2 os resultados de adsorção obtidos para biomateriais e na Tabela 3 os dados obtidos para diversos carvões ativados.

Autor	Rowley e colaboradores,1984.	Bhattacharjee e colaboradores,2003.	Adeyinka e colaboradores,2005.	Rashed,2003	Minamisawa e colaboradores,2004.
Adsorvente	Borracha de pneus triturada.	Nódulo marinho pulverizado (1).	Folhas de árvores secas e trituradas.Carvão ativado (50x60mesh).	Caroço de pêsego e alperce queimados.	Biomateriais, zeólita e carvão ativado.
Adsorvato	Cd, Hg e Pb.	Pb	Pb, Ni e Zn.	Pb	Pb e Cd
Experimento	Coluna cromatografica com d interno de, 10 mm e fluxo de 50 mL/h,10 g de amostra.	Banho finito.	Banho finito.	Banho finito.	Banho finito.
Concentração	100 µg / mL.	Variável de 46 a 206 mg/L de Pb.	50 mg/L.	5, 25, 100 e 500 mg/L.	10 mg/L.
pH testado	1,8 - 2,6 - 4,5 e 6,5	2 a 8.	5	3- 5 - 7 e 9	2- 4- 6,5-6 -7
pH ótimo p/Pb	1,8	6	Não determinado.	7	2 para aloe e 4 p/ os outros biomateriais.testados
Tempo de contato testado	Definido pela coluna.	0 a 300 minutos.	2 a 60 minutos para Pb.	3 - 24 horas.	180 minutos.
Tempo de contato ótimo p/Pb	Não determinado.	30 minutos.	Não determinado. Tempo equilíbrio < 30 minutos.	3 horas p/ pêsego e 5 horas p/ alperce.	80 % de remoção após 10-20 minutos p/todos os materiais.
Modelos de Isotermas Utilizados	Não determinado.	Para 206 mg/L: 1.Freundlich: k=133,9 e n=5,4 e 2.Langmuir: a(mg/g)=323,8 e b(mL/g)=0,7.	Não determinado.	1.Freundlich p/ pêsego k=0,640 e n=3,57 p/alperce k=0,636 e n=3,54 2.Langmuir p/ pêsego a(mg/kg)=2,33 e b(mg/kg)=0,028 p/alperce a(mg/kg)=1,31 e b(mg/kg)=0,031.	1.Freundlich 2.Langmuir (todos os materiais apresentaram boa capacidade de adsorção).
Capacidade remoção p/ Pb	Variável com o pH : pH 1,8 = 1,3 µmolPb(II)/g; pH 2,6 = 0,98 molPb(II)/g; pH 4,5 = 0,72 µmolPb(II)/g; pH 6,5 = 0,65 µmolPb(II)/g .	Remoção > 99,5 %, capacidade máxima = 440 mgPb/g.	Folhas: 77,6 a 95,9%; Carvão ativado: 93,9% (sob 2h de agitação).	Melhor resultado para 200 mg/L de solução; p/ pêsego = 99,4 % e alperce = 99,2 %.	Para 10mg/L, nos primeiros 20 min de contato, remoção de 90% para todos, com exceção de quitosana e yuzu (80 e 70 % respectivamente).

(1) Mistura higroscópica e complexa de óxidos e hidróxidos de Fe e Mn encontrada nos Oceanos Pacifico, Atlântico e Índico.

Tabela 2 - Resumo de testes de adsorção para biomateriais

Autor	Machida e colaboradores,2005.	Budinova e colaboradores,1994.	Netzer e Hughes,1984.	Goel e colaboradores, 2005.	Krishnan e Anirudhan,2003.
Adsorvente	Carvão ativado (casca de coco) (I)	Carvões Ativados coco(CC), lignita(CL) alperce(CA)	Carvões Ativados (diferentes fontes)	Carvão Ativado de casca de coco (CC) e tratado com S (CS)	Carvão Ativado preparado de serragem (CS) e comercial (CC)
Adsorvato	Cu, Pb	Pb, Cu,Zn,Cd	Pb,Cu,Co	Pb	Pb e Pb-quelatos
Experimento	Banho finito	Banho finito	Banho finito	Banho finito e Coluna	Banho finito
Concentração	0,05 a 0,3 mol/L	Pb= 1^{-4} molar	10 mg/L	5 a 70 mg/L	0,5 mmol/L
pH testado	< 6,1	1 a 6	2 a 10	5	p/ Pb 6,5 a 8 e p/ Pb-quelatos 2 a 5
pH ótimo p/Pb	5 a 6	5	4	Não determinado.	p/ Pb 6,5 e p/ Pb-quelatos 5
Tempo de contato testado	0-140 h	Equilíbrio <30 h	0 - 150 minutos	20 h em banho finito	4 horas
Tempo de contato ótimo p/Pb	Não determinado.	Não determinado.	Pb =30min Pb,Cu,Co =120 min.	Não determinado	Não determinado
Modelos de Isotermas Utilizados	Langmuir: P/ Pb: a(mmol/g) =0,052, b(L/mmol)=21.	Langmuir. a b $\times 10^{-4}$ mol/g mol $^{-1}$ CA 6450 5,70 CC 4050 7,96 CL 2530 4,50	Não determinado	1.Freundlich CC CS K 11,49 12,44 1/n 12,44 373 2.Langmuir a,mg/g b,L/mg CC 21,88 29,44 CS 3,51 0,67	P/Pb em pH=5 →1.Freundlich CS CC K 0,35 0,18 1/n 0,5 0,485 2.Langmuir a, mol/L b,L/mmol CS 0,4 2,79 CC 0,264 2,34
Capacidade de Remoção p/ Pb	0,045 mmol/g	Pb na presença de Cu,Zn,Cd, mol/g: CA= 355,4 CL= 328,7 CC= 354.	0,1 g de CA -somente Pb >99 % -Pb na presença de Co: > 99% -Pb na presença de Cu = 80% -Pb na presença de Co e Cu =55%	Dinâmico; leito 0,4m, 6mg/L, melhor taxa hidráulica foi 7,5m ³ /m ² h, p/ 50 % de ponto de ruptura; Carga = 2,98 mgPb/g p/ CS	P/ 0,5 mmol/L e pH 6,5 CS= 88,6% CC= 75,4%

(I) Propriedades: 1000 m²/g ; Cap Adsorção Iodo=1100 mg/g; Azul de Metileno = 180 mL/g, pH=6

Tabela 3 - Resumo dos testes de adsorção para carvões ativados

3.4 PRINCIPAIS PARÂMETROS PARA ADSORÇÃO DE CHUMBO

3.4.1 EFEITO DO PH

A literatura descreve o pH como um parâmetro de grande influência na remoção de chumbo de meios líquidos. Os autores estudados convergem para um mesmo ponto, que é a influência do pH da remoção do chumbo, (Rowley e Cunningham,1984; Bhattacharjee e colaboradores,2003; Adeyinka e colaboradores 1998; Machida e colaboradores,2005; Budinova e colaboradores,1994; Netzer e Hughes,1984; Goel e colaboradores,2005; Krishnan e Anirudhan,2003; Rashed,2003; Minamisawa e colaboradores,2003).

Apesar do conceito de adsorção de metais por carvão ativado ser conhecido desde 1929, em 1970 foi primeiro relatado seu uso nos Estados Unidos para a remoção de mercúrio de água.

Em 1971, Sigworth e Smith, citado por Netzer e colaboradores, 1974, reportaram a relação do pH da solução e adsorção de inorgânicos sobre carvão ativado. A adsorção de metais é inversamente proporcional à solubilidade do metal em solução aquosa - melhor condição de adsorção é esperada quando condições do meio fazem o metal menos solúvel. Muitos metais ficam menos solúveis e formam hidróxidos e óxidos à medida que o pH aumenta.

Em soluções aquosas, íons metálicos livres formam complexos com água e o íon metálico é dito hidratado. Seguindo o exemplo de Fe (III) e Al (III), o Pb^{+2} forma complexos hidratados poli nucleares, que tendem a predominar em altas e intermediárias concentrações do metal e em elevados pH . Para valores de pH abaixo de 6, Pb^{+2} é a espécie predominante contida em solução; em elevados valores de pH, complexos hidroxipoliméricos $Pb_4(OH)_4^{+4}$, $Pb_6(OH)_8^{+4}$ e $Pb_3(OH)_4^{+2}$ são os que predominam, (Snoeyink e Jenkins, 1980).

Krishnan e Anirudhan, 2003, descrevem que a sorção de Pb^{+2} foi dependente do pH e o melhor resultado obtido foi na faixa de pH 6,5 a 8 para o carvão de serragem ativado com K_2CO_3 e vapor (SDAC), mas o melhor resultado para carvão ativado comercial utilizado foi obtido a pH 6,5. Foram observados baixos níveis de adsorção para pH 2.0 para ambos os materiais testados.

Entretanto, Minamisawa e colaboradores, 2004, em seu trabalho de adsorção sobre biomateriais, obtiveram melhores resultados de remoção para o chumbo a pH 2 para aloe (vegetal tipo babosa) e a pH 4 para vários outros biomateriais. É interessante relatar os resultados obtidos por estes autores que investigaram a adsorção de metais Cd(II) e Pb(II) a pH 2 a 6 sobre biomateriais quitosana, café, chá verde, chá e Yuzu (planta cítrica japonesa), aloe (planta tipo babosa) e chá japonês, sobre adsorventes inorgânicos, carvão ativado e zeólita. Altas capacidades de adsorção foram observadas para todos os biomateriais a pH 4 e 6,7. No seu experimento, os autores utilizaram banho finito, quando a 1 grama de cada adsorvente foi adicionado 200 mL de solução de 10 ppm de Cd(II) e Pb(II). Estes metais tiveram sua solução ajustada para pH 2, 4 ou 6,5 e 6,7 com ácido nítrico diluído ou amônia. A suspensão foi agitada por 24 horas com agitador magnético e separado por membrana de filtração com porosidade de 0,45 micra. As quantidades de Cd (II) e Pb (II) sobre aos adsorventes foram determinadas pela análise dos metais no filtrado, por absorção atômica.

O efeito do pH na adsorção de Cd(II) e Pb(II) sobre adsorventes foi avaliado. A quitosana é eficaz na retenção de Cd (II) sobre uma restrita faixa de pH e outros vários biomateriais exibem considerável adsorção na faixa de 4 a 6,7. O Pb(II) em solução aquosa foi mais removido em pH 2 para aloe e em pH 4 para vários outros biomateriais. Na verdade, Pb(II) demonstrou ser fortemente adsorvido sobre estes biomateriais em pH relativamente baixo. O pH da solução de íon metálico afeta significativamente o grau de adsorção do metal. A seletividade do Pb(II) por aloe é evidente, e a remoção seletiva de Pb(II) é então possível. A solução de íons Pb(II) foi preparada com pH 2 para aloe e pH 4 para outros biomateriais.

Machida e colaboradores, 2005, trabalharam com pH menor que 6.1 a fim de prevenir a precipitação de hidróxidos. Remoção de chumbo foi obtida de pH 5 a 6. Todavia, concluíram que a adsorção do metal não varia muito se o pH ficar entre 5,5 e 6.

Netzer e Hughes, 1984, avaliaram pH de 2 a 10 e obtiveram que o menor valor de pH para a máxima adsorção de metais foi pH = 4. Foram conduzidos experimentos com variação de pH e o efeito deste sobre vários carvões ativados foram similares. Em pH 2 a adsorção foi insignificante, em pH 3 há um fraco aumento da adsorção do metal, já com pH 4 e acima deste há expressivo aumento da adsorção.

Em 1976 Baes e Mesmer, citado por Netzer e Hughes, 1984 reportaram que à medida que o pH da solução aumenta, começa a ocorrer hidrólise e precipitação do metal (a

concentração de 10^{-5} N), começando com pH 6 para chumbo e cobre e em pH 8 para cobalto. À medida que o pH da solução aumenta, ocorre o início da adsorção, antes do início da hidrólise e precipitação, para os três metais. Adsorção precede hidrólise por aproximadamente 5 unidades de pH para cobalto, e aproximadamente 3 unidades de pH para chumbo e cobre. Isto significa que o início da adsorção ocorre a um pH menor que o começo da hidrólise.

Budinova e colaboradores, 1994, avaliaram o efeito de pH. O equilíbrio foi obtido com menos de 30 horas para todos os íons pesquisados (Cobre, Chumbo, zinco e cádmio). Com baixos valores de pH a percentagem de remoção foi negligenciável. Entre os valores de 2,55 e 4,5 as percentagens aumentaram abruptamente, chegando a valores mais constantes a pH mais elevado. Isto está relacionado com a carga superficial que é muito dependente do pH da solução. Para baixos valores de pH, a repulsão eletrostática entre os cátions e as cargas positivas da superfície do carvão pode ocorrer. Já para elevados valores de pHs o íon metálico substitui o hidrogênio da superfície do carvão e a adsorção aumenta. A quantidade de íons adsorvidos sobre 3 carvões, aumenta em ordem $Cd^{+2} < Zn^{+2} < Cu^{+2} < Pb^{+2}$. Destes resultados o autor selecionou a pH 5 para determinar a isoterma de adsorção.

Reed e Jamil, 1995, comentaram que para íons metálicos a adsorção aumenta com o aumento de pH. A fração de íon metálico removido aumenta do valor próximo de zero para valores máximos para uma estreita faixa de pH. A variação do pH e da adsorção foi medida para 10 e 50 mg/L de Pb com variadas dosagens de carvão ativado, entre zero e 10g/L. A 0g/L a remoção ocorre por precipitação. Para pH 5,5 o Pb se concentra sobre a superfície para 10 e 50 mg/L de Pb, com valores de 1,9 a 4,73 mg/g, respectivamente.

3.4.2 TEMPO DE CONTATO

O tempo de contato do metal com o adsorvente deve ser suficiente para garantir a remoção a valores estáveis. Bhattacharjee e colaboradores, 2003, usaram concentração de Pb de 206 mg/L a 46 mg/L e para o propósito da pesquisa consideraram que o equilíbrio era obtido com o tempo de contato de 30 minutos.

Uma série de testes indicou que 30 minutos de contato foi suficiente para a remoção de chumbo e cobre, mas duas horas foram necessárias para cobalto. Os resultados indicam que o raio do metal afeta a adsorção. A adsorção ocorre rapidamente quando o número de sítios ativos é muito maior que o número de espécies a serem removidas. O tempo de contato aumenta com o aumento da massa a ser removida, Netzer e colaboradores, 1982.

Minamisawa e colaboradores, 2004, por comparação entre os diversos adsorventes, descreve o tempo de adsorção de Cd(II) em pH 6,7, para Pb(II) em pH 2 e para biomateriais em pH 4. A adsorção de Cd(II) e Pb(II) ocorre rapidamente na maioria dos materiais pesquisados, sendo que para cerca de 80% dos casos ocorre com 20 minutos, e depois o equilíbrio é obtido com 40 minutos. A adsorção de Pb(II) sobre biomateriais ocorre de modo progressivo e rápido, reagindo cerca de 95% após 10-20 minutos para café, chá e aloe e chá japonês, o mesmo ocorrendo com carvão ativado e zeólita. Adsorção de quitosana e Yuzu foi 10 % menor que para os outros materiais.

3.4.3 MODELOS DE ISOTERMAS UTILIZADAS PARA ADSORÇÃO DE CHUMBO

Minamisawa e colaboradores, 2004, utilizaram as isotermas de Langmuir e Freundlich que são geralmente aplicáveis no caso de camada monomolecular de espécies simples de uma fase líquida sobre um sólido. Estas apresentaram uma relação aproximadamente linear para todos os biomateriais. O valor de k é elevado e $1/n$ fica entre 0,1-0,5 indicando, que o adsorvente empregado tem elevada capacidade adsorptiva.

As capacidades dos biomateriais estudados por Minamisawa e colaboradores, 2004, estão acima ou equivalentes às daquelas de zeólita, quitosana e carvão ativado. Os modelos de adsorção sugerem que os biomateriais possuem componentes ativos diferentes e a espectrometria de absorção de IR foi usada para caracterizá-los. Tentou-se explicar neste estudo a relação entre o comportamento de adsorção e componentes adsorventes. A adsorção sobre os biomateriais foi atribuída aos componentes ativos existentes. As estruturas químicas destas plantas são formadas essencialmente de celulose. O chá, chá japonês e chá verde contém composto flavonoico ($C_{15}H_{14}O_6$) com aminoácidos e cafeína. Café é composto de celulose e alcalóides, tais como ácido tânico, nicotínico, trigolina, ácido quinolinico e cafeína. Os espectros de IR para as espécies chá mostraram ligações OH associados a macromoléculas, consistentes com celulose, e grupos de ligações de CH_2 , OH e NH_2 consistentes com compostos flavonóicos. O espectro de IR para o café revelou grupos COOH e indicam pontes de hidrogênio formadas entre carboxílico OH e, NCH_3 e grupos fenólicos OH que são derivados da celulose, proteínas e alcalóides no café. Estes biomateriais parecem atuar como agentes trocadores de íons do tipo ácido, porque a adsorção de Pb(II) e Cd(II) sobre chá, chá japonês, chá verde e café parecem quase não progredir sobre o pH 2 a 3. Por outro lado, adsorção de metais sobre yuzu, aloe e quitosana ocorreu de pH 2 a 3. O comportamento de

adsorção foi similar ao da quitosana, um poli-d-glicosamina, que pode ser extraído de crustáceos. A quitosana é facilmente dissolvida em solução ácida e a adsorção de metais sobre ser devido a interações com os grupos amino do 2-amino-2deoxy-d-glucose (glucosamina). Este material (quitosana) apresenta atividade de adsorção a baixo pH. O yuzu e aloe empregado neste trabalho apresentam d-glucosamina e ácido pécico que também são facilmente solúveis em ácido. O ácido pécico é um polissacarídeo com grupo carboxila que é largamente encontrado em cítricos e algas. Quitosana, ao contrário, é uma base de polissacarídeo com amina primária. O espectro de IR demonstra para yuzu, aloe e quitosana grupos C=O e N-H, claramente diferentes daquelas encontradas em café ou chá. As interações dos metais pesados com grupos carboxílicos do ácido pécico conduzem à ligação coordenada entre o oxigênio do anel do carboidrato e o íon metálico e um quelato estável com cinco anéis é formado.

A partir das conclusões acima, os autores sugerem que compostos biologicamente ativos bio-flavonóicos no chá, alcalóides no café e d-glucosamina e ácido pécico em yuzu e aloe contribuem para a adsorção de Cd (II) e Pb (II). O efeito sobre a adsorção dos metais pesados destes componentes parece ser maior do que àquela dos biomateriais de matriz de celulose.

Zang e Valix, 2005, buscaram um modelo empírico como forma básica simplificada para desassociar as funções das propriedades do carvão ativado e seus comportamentos de adsorção. A adsorção de chumbo sobre carvão ativado preparado do bagaço de cana foi influenciada por ambas, as características de textura e superfície química do carvão ativado. Concluíram que aumentando a área superficial e o tamanho de poros, aumenta a adsorção de íons de chumbo. Relacionando adsorção de chumbo com os heteroátomos (S,N,O e H), esclarece sobre o efeito destes elementos sobre a superfície química do carbono. A presença de grupos de S e N contribui com a alcalinidade do carbono, sendo que os grupos O e H contribuem para a acidez do carbono. Nas baixas concentrações (5ppm) e pH 1 usados neste estudo, o chumbo foi mantido como espécie de carga positiva Pb^{+2} . A maior adsorção destas espécies de chumbo, que estão positivamente carregadas sobre carvões contendo maior grupo de oxigênio e hidrogênio, é compatível com a predominância de cargas negativas em carbonos ácidos.

Machida e colaboradores, 2004, estudaram a adsorção simultânea de Cu(II) e Pb(II) sobre carvão ativado pelo emprego de equação convencional de Langmuir da qual os parâmetros obtidos de adsorção de Cu(II) e Pb(II) em um sistema simples componente foi usado. Concluiu-se que o carvão ativado é recoberto por uma mono-camada de íons de Cu (II) e Pb (II) e o número máximo de adsorção para Cu (II) sobre carvão ativado é da mesma ordem de grandeza daquela obtida para o Pb(II) na equação de Langmuir. A adsorção de Cu (II) e Pb (II) sobre carvão ativado é reversível nos experimentos de dessorção. A afinidade de Pb (II) sobre carvão ativado é cerca de 1,8 vez maior do que àquela do Cu (II), devido à menor constante de velocidade de dessorção do Pb (II). A adsorção simultânea de Cu (II) e Pb (II) podem ser quantitativamente previstas usando parâmetros obtidos da isoterma e análise cinética num sistema de apenas um componente. Então é proposto que o Cu(II) e Pb(II) são adsorvidos competitivamente sobre os sítios de adsorção do carvão ativado.

Segundo Budinova e colaboradores, 1994, a quantidade do íon adsorvido na ordem $Cd(II) < Zn(II) < Cu(II) < Pb(II)$ é determinada por muitos fatores, sendo os mais significativos dentre eles: raio iônico, potencial iônico q/r (sendo q =carga iônica e r o raio iônico), propriedades químicas e hidrólise. Os raios hidratados dos metais estudados são os seguintes: $Pb(II)=0,401$ nm; $Cu(II)=0,419$ nm; $Cd(II) = 0,1526$ nm e $Zn(II) = 0,430$ nm. Os íons chumbo têm o menor raio, então eles podem penetrar mais facilmente no interior dos menores poros e ter maior acesso à superfície do carbono ativado. Íon chumbo também tem o maior potencial iônico (3,3) seguido por Cu (2,8) , Zn(2,4) e Cd(1,9). Menos Cd (II) é adsorvido que Zn (II). Isto poderia ser atribuído ao maior potencial iônico do Zn (II). As forças de ligação carbono-Cd (II) são fracas e então os íons cádmio são retidos apenas naqueles centros que apresentam alta densidade de carga negativa. Para os dados do experimento, alguns parâmetros teóricos foram calculados da isoterma de Langmuir. A superfície recoberta pelos íons metálicos foi calculada com base no raio iônico de Pauling: $Pb (II)= 0,132$; $Cu(II) = 0,096$; $Zn(II) = 0,074$; $Cd(II) = 0,097$ nm. Isto indica que para todos os carbonos, a maior capacidade de adsorção foi para Pb(II) e menor capacidade para o Cd(II). A quantidade de metais adsorvidos nos três materiais testados aumenta na ordem de $Cd(II) < Zn(II) < Cu(II) < Pb(II)$ que poderia ser explicada com base no raio iônico. Há uma considerável diferença na capacidade de adsorção dos três carbonos ativados testados em relação ao Pb(II) e Cu(II) e aos valores de Zn(II) e Cd(II). O pH dos hidróxidos de vários íons, que é caracterizado por sua tendência a hidrólise são os seguintes: $Pb(II) = 3,7$; $Cu = 5,3$; $Zn(II) = 6,8$; $Cd(II) = 8$. Isto mostra que apenas o Pb(II) pode ser hidrolisado sob as condições do experimento (pH=5). Este

fato provavelmente contribui para a sua considerável adsorção sobre a superfície de carbonos com elevado pH, porque é possível formar íons plumbatos que reagem com os grupos funcionais.

Bansal e Goyal, 2005, comentam que Netzer e Hughes, 1984, estudaram a adsorção de íons de Pb(II) de soluções aquosas a diferentes valores de pH, encontrando que a adsorção envolve a hidrólise e a precipitação do metal, dependendo do pH da solução. Também citam os estudos de Corapcioglu e Huang, 1987 onde foi observado que a adsorção de Pb(II) foi maior a valores maiores de pH da solução e envolvendo a formação de íons complexos e a precipitação de chumbo como $Pb(OH)_2$.

Ferro-Garcia e colaboradores, 1990, estudaram a remoção de chumbo de soluções aquosas por carvões preparados de cascas de amêndoas, caroço de azeitonas, caroço de pêssigo e por carvões ativados convencionais. A capacidade de adsorção de íons Pb(II) variou de 17,5 mg/g para o carbono de caroço de pêssigo até 22,7 mg/g para o carbono de amêndoas. A adsorção aumenta com o aumento da área superficial do carvão ativado. Estes pesquisadores também conduziram estudos dinâmicos de adsorção usando diferentes colunas de carvão ativado a fim de encontrar parâmetros operacionais para a ótima remoção de Pb(II) e determinar o efeito da presença de diferentes ânions sobre as características do leito. A adição de Cl^- , NO_3^- e ClO_4^- como sais de sódio aumenta a quantidade de íons Pb(II) removidos a específico ponto de ruptura (*Breakpoint*), sendo o aumento maior no caso de ClO_4^- . Estes resultados têm sido explicados com base nas interações eletrostáticas e químicas quando a superfície destes carbonos tem uma carga positiva e adsorve os ânions. Eles aumentam a densidade da carga negativa, aumentando as interações atrativas eletrostáticas, que aumentam a adsorção de íons Pb(II). No caso de íons Cl^- , há a formação de complexos aniônicos de chumbo, que podem também favorecer o processo de adsorção. A presença de carga na superfície do carbono também poderia explicar o aumento na adsorção de íons Pb^{+2} , porque a carga da superfície do carbono é uma função do pH da solução. Outros autores citados como Sohail e Qadeer, 1997, que estudaram a adsorção de íons Pb(II) de soluções aquosas sobre carvões ativados comerciais, determinaram que a adsorção encontrada obedeceu a cinética de primeira ordem. A magnitude de energia de adsorção calculada foi de 7,61 KJ/mol, a qual mostra que a adsorção envolveu fracas ligações entre íons Pb^{2+} e a superfície de carvão ativado.

Reed e Arunachalam,1994, conduziram estudos em banho finito em colunas para determinar a influencia do pH e velocidade de carga hidráulica sobre a remoção de Pb(II) de soluções aquosas usando carvão ativado granulado.A remoção de chumbo aumentou com o aumento do pH da solução. Entretanto, eles atribuíram a remoção para a adsorção e precipitação sobre a superfície e dentro dos poros. Embora eles encontrassem uma grande diferença na adsorção entre amostras de carvão como recebido e carvão pré-tratado, eles não aceitaram a hipótese de interações eletrostáticas entre a superfície do carbono e dos íons Pb(II).

3.5 CARVÃO ATIVADO

3.5.1 DEFINIÇÃO

Carvão Ativado é um composto carbônico obtido através de um processo denominado de processo de ativação, onde se utilizam variedades de materiais carbônicos como fontes de materiais precursores. Teoricamente todo material carbônico poderia ser utilizado para a sua conversão em carvão ativado, muito embora nem sempre isto seja economicamente viável. As propriedades finais destes materiais também são diferentes, pois depende da natureza da matéria-prima utilizada, além da natureza do agente de ativação, carbonização e condições dos processos aplicados.

É importante salientar que o termo carvão ativado compreende uma família de substâncias e nenhum dos membros da família é caracterizado por uma fórmula estrutural definida ou pode ser separadamente identificado por análise química. Para diferenciação usam-se as propriedades adsorptivas e catalíticas, (Hassler,1974).

O carvão ativado não é um material amorfo, mas tem estrutura micro cristalina, além de extensa área superficial e porosidade altamente desenvolvida. Sua estrutura é também diferente daquela da grafite. As imperfeições da estrutura do carvão ativado são muito altas, permitindo muitos pontos de ligações nas arestas laminares. O carvão ativado tem estrutura similar ao tipo(b) demonstrada na Figura 4, apresentando espessura de apenas alguns microcristais e menos de 100 Angstroms de largura, (Mattson e Mark,1971).

A estrutura microcristalina do carvão ativado é formada durante o processo de carbonização e sua porosidade é diferente da estrutura grafítica em relação aos espaços intercamadas. Para grafite é de 0,335 nm e para carvão ativado é da ordem de 0,34 a 0,35 nm. A orientação destas camadas é diferente, sendo menos organizadas para o carvão ativado, atribuindo-se esta desordem à presença de heteroátomos como oxigênio, hidrogênio e pelo efeito ocasionado pelas valências livres dos centros ativos do carvão ativado. As camadas de carvão ativado são bem mais desorganizadas, se comparadas com as camadas de grafite, (Bansal e Goyal,2005).

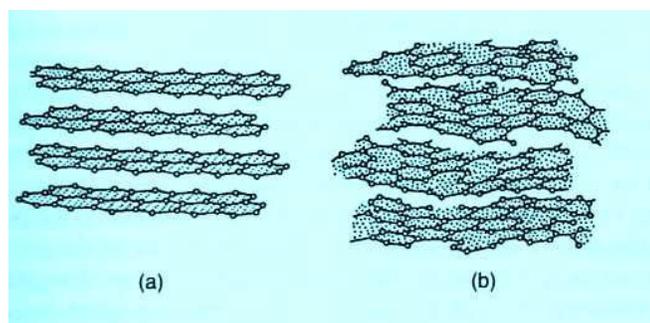


Figura 4 - Diagrama comparativo de estrutura tri dimensional de (a) grafite com (b) estrutura carbônica turbo-estratificada - Adaptado de Mattson e Mark,1971 – pg 3 (reeditado de Marcel Dekker, Inc,1969-Chemistry e Phisics of Activated carbon, vol5)

Durante a preparação do carvão ativado, podem-se considerar duas etapas principais, sendo a primeira denominada de carbonização e realiza-se abaixo de 800 °C. Nesta etapa muitos elementos como nitrogênio, oxigênio e hidrogênio são eliminados e saem como compostos denominados “voláteis” pela decomposição por pirólise do material. Os elementos que permanecem são arranjados em pilhas planas, em laminas aromáticas agrupadas aleatoriamente, deixando entre si interstícios que formam os poros. Estes interstícios na carbonização são preenchidos parcialmente pelo material de decomposição ou são parcialmente obstruídos devido à desorganização carbônica. Na etapa de ativação, etapa subsequente em que geralmente se utilizam temperaturas de 800 a 900 °C em atmosfera de ar, CO₂ ou vapor, ocorre a oxidação de algumas áreas em relação a outras e a estrutura porosa aleatoriamente desenvolvida na carbonização é ampliada. Isto acaba gerando poros de variados tamanhos e formas, aumentando a área superficial, podendo chegar a valores da ordem de 2500 m²/g, (Bansal e Goyal,2005; Mattson e Mark, 1971; Suffet e McGuire,1980).

O método de ativação química consiste na mistura de um agente desidratante com a matéria-prima na forma pulverizada, secagem desta mistura e aquecimento em forno de ativação apropriado. O cloreto de zinco e o ácido fosfórico são os agentes químicos mais usados.

Durante o processo de obtenção do carvão ativado, a quebra da estrutura gera elétrons desemparelhados nas bordas das lâminas estruturais aromáticas e estes átomos de carbono com valências insaturadas podem interagir com heteroátomos como oxigênio, nitrogênio, e enxofre podendo gerar diferentes tipos de grupos superficiais. Tem-se encontrado como composição típica elementar para carvões ativados 88% Carbono, 0,5% Hidrogênio, 0,5% Nitrogênio, 1 % Enxofre e 6 a 7 % Oxigênio, com o balanço diferencial representando composições inorgânicas de cinzas. Estes conteúdos variam conforme matéria-prima e processo de obtenção, (Bansal e Goyal,2005).

A área superficial elevada do carvão ativado é geralmente caracterizada por sua porosidade polidispersa consistindo de poros de variadas formas e tamanhos. É aceito que as formas sejam cônicas, retas, em forma de v , capilares abertas em ambas as extremidades ou com uma das extremidades fechadas e muitas outras formas. A classificação sugerida por Dubinin e aceita pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) esta baseada na sua largura, que representa a distância entre as paredes de um poro reto ou o raio de um poro cilíndrico. Carvões ativados comerciais possuem área superficial na faixa de 450 a 1500 m²/g. Todavia, a área disponível para adsorção depende da natureza do adsorvato e pode ser menor que a área total do material. O volume de poros de carvões ativados comerciais fica na faixa de 0,5 a 1,5 cm³/g, embora se deva considerar que apenas a fração do volume de poros correspondentes a poros com tamanho maior que 10 Angstroms determinam a capacidade efetiva de carvões ativados quando usados para aplicações em fase líquida, (Bansal e Goyal,2005; Slejko,1985).

Segundo *ASTM D 2652/76 Reapproved 1982*, os poros do carvão ativado são divididos em 3 grupos por assim dizer:

- Macroporo: poro tendo diâmetro maior que 5.000 Angstroms.
- Microporo: poro tendo diâmetro menor que 40 Angstroms.
- Mesoporo: poro tendo um diâmetro entre 40 e 5.000 Angstroms.

Os microporos são responsáveis por cerca de 95% da área superficial, por grande volume de poros e pela capacidade de adsorção do carvão ativado, desde que o tamanho molecular e acesso a este poro não sejam empecilhos para que isto ocorra. Eles são preenchidos à pressão de vapor relativamente baixa, antes de começar a condensação capilar. Já os mesoporos são responsáveis por cerca de 5% do total da área superficial do carvão ativado, são preenchidos com pressão relativamente maior com a ocorrência de condensação capilar. Os macroporos não contribuem muito para a área superficial do carvão ativado (não ultrapassam $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$), mas são de fundamental importância porque eles conduzem o adsorvato para os meso e microporos, (Bansal e Goyal,2005).

3.5.2 APLICAÇÕES DO CARVÃO ATIVADO

Carvão Ativado é um adsorvente versátil, de interesse econômico, que atende ampla e variada gama de aplicações, difíceis ou mesmo impossíveis de enumerar. Este produto é muito utilizado na indústria farmacêutica, alimentícia, química, automotiva, petroquímica e saneamento. Sua aplicação tem inúmeras finalidades, em processos em que se deseja remover determinada substância usando, principalmente, o princípio de adsorção, como na purificação de açúcar removendo cor e odores característicos e indesejáveis, remoção de cor de óleos, glicose, gelatinas.

Na indústria de bebidas alcoólicas o carvão ativado remove aldeídos e compostos residuais de fermentação, bem como na fabricação de vinhos padroniza a coloração e em sucos remove toxinas.

Os insumos farmacêuticos utilizam o carvão ativado, como por exemplo, na etapa de clarificação do licor de cristalização de vários medicamentos.

Os segmentos mais variados da indústria química se beneficiam das propriedades do carvão ativado, em reações químicas diversas, adsorvendo subprodutos que comprometeriam a qualidade do processo, por exemplo, purificando plastificantes, ácidos, álcoois e glicerinas.

Para aplicações em fase gasosa se pode citar o uso do carvão ativado em purificadores de ar, em aparelhos de ar condicionado, filtros purificadores ambientais industriais e máscaras de proteção individual. Também este produto é muito utilizado na recuperação de solventes, em gráficas que usam tinta de impressão à base de solventes, indústrias de tintas e adesivos. Na purificação de gases, como gás carbônico e hidrogênio.

Como suporte catalítico na produção de fosgênio (COCl_2), acetato de vinila, ácido monocloroacético o carvão ativado se faz presente. Em refinarias pode ser usado como suporte para o agente catalisador metálico, no processo de tratamento de gasolina, ou dessulfurização do gás natural.

Com o rápido desenvolvimento industrial atual, há também um aumento das quantidades e variedades de componentes químicos presentes na água. Mais de 800 espécies de orgânicos e inorgânicos têm sido identificadas na água potável. Os maiores poluentes identificados são os trihalometanos (THM) e químicos orgânicos sintéticos, que são cancerígenos. Vários tratamentos biológicos e químicos como filtração, coagulação oxidação, troca iônica, vem sendo usados para o tratamento de água e despejos. O contínuo crescimento da variedade e quantidade de compostos prejudiciais à saúde nos lagos, rios e reservatórios fazem com que estes tratamentos já não sejam tão eficientes e em alguns casos ineficazes. O desenvolvimento de novas tecnologias é essencial e muitos testes em diferentes países vêm mostrando que a adsorção em carvão ativado pode ser no momento, uma alternativa de amplo espectro de utilização para poluentes orgânicos e inorgânicos, (Bansal e Goyal,2005).

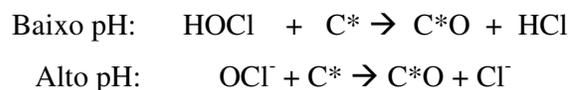
Há aplicação crescente do carvão ativado no tratamento de água, seja para fins potáveis ou para fins industriais, pois ele elimina cor, odor e gosto indesejáveis, remove substâncias orgânicas dissolvidas. Águas de fontes naturais podem apresentar casos em que ácidos húmicos estão presentes em concentrações tão altas que afetam o sabor, e ficam presentes na água mesmo após o tratamento convencional aplicado. Resíduos de pesticidas, herbicidas ou inseticidas, usados na agricultura também podem estar presentes e além de afetarem o odor e sabor, podem apresentar efeitos tóxicos sobre os seres humanos. Em sistemas de tratamento de águas municipais é comum utilizar carvão ativado como complemento dos tratamentos convencionais, e quando usado na forma pulverizada, é aplicado em dosagens variadas, sendo removido posteriormente nos decantadores.

Em presença de precursores orgânicos, a cloração de água e despejos pode introduzir compostos orgânicos e inorgânicos danosos à saúde humana que também devem ser removidos. O uso da adsorção por carvão ativado pode ser alternativa de tratamento.

Os agentes químicos como cloro e hipoclorito, são empregados para desinfetar ou oxidar materiais da água. Sendo assim, elevadas doses destes compostos são de uso comum,

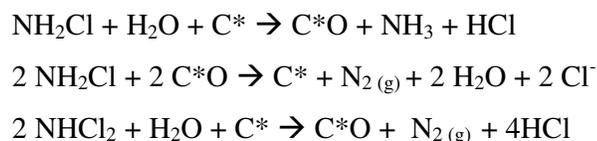
principalmente na indústria de refrigerantes. O excesso do oxidante permanece na água e deve ser removido, pois a sua permanência é prejudicial ao processo sequencial aplicado, podendo alterar as características organolépticas do refrigerante, ou oxidar os componentes do produto, como corantes. A solução simples e econômica amplamente utilizada para estas situações é a decomposição catalítica do agente oxidante sobre a superfície do carvão ativado, reduzindo o cloro livre em cloreto, uma forma não prejudicial.

Além de cloro, o carvão ativado é um agente eficiente também para reduzir cloraminas. A literatura propõe equações de interação entre o carvão ativado (C*) e o cloro livre a alto e baixo pH, como segue, (Mc Guire e Suffet, 1980):



Onde C* representa o carvão ativado e C*O representa a forma oxidada da superfície, que provavelmente inclui grupos fenólicos, carbonílicos ou carboxílicos.

Já para a interação de mono e dicloraminas com o carvão ativado tem-se:



Geralmente, para decloração são utilizados carvões ativados granulados em leitos fixos, devido à sua praticidade operacional.

Também se faz uso do carvão ativado nos sistemas de geração de vapor, anteriormente às colunas de desmineralização e membranas de osmose inversa, removendo cloro livre e materiais orgânicos da água, bem como nas linhas de retorno de condensado, garantindo a qualidade da água de retorno, antes de entrar no gerador de vapor. A crescente necessidade de reusar água de processo vem buscando no carvão ativado uma alternativa interessante para a complementação do tratamento.

No tratamento de efluentes líquidos industriais o carvão ativado é aplicado quando se quer extrair contaminantes deletérios ou inconvenientes, resistentes aos tratamentos biológicos

e físico-químicos. Pode ser usado em fase final de processo biológico em colunas de leito fixo, na fase de polimento, removendo cor ou componentes específicos. Em sistemas tipo lodos ativados, fazendo a remoção de cor e/ou enriquecendo o lodo no número de bactérias por centímetro cúbico, pois devido à sua área extensa, serve como suporte para estes microorganismos. Também pode ser usado como leito suporte para filtros biológicos ou processos anaeróbicos de leito fluidizado.

3.5.3 ADSORÇÃO DE COMPOSTOS INORGÂNICOS POR CARVÃO ATIVADO

A adsorção de inorgânicos por carvão ativado vem sendo estudada, e têm como finalidade, a remoção de metais poluentes de despejos líquidos e recuperação de certos metais de valor, como ouro e prata. Também há o interesse em impregnar a superfície do carvão ativado com um metal em específico e utilizá-lo para a decomposição catalítica de alguns gases e adsorção preferencial para usos específicos.

Um carvão ativado em contato com uma solução de sal de metal é um sistema de duas fases consistindo de uma fase sólida, que é o carvão ativado e uma fase líquida que é a solução de sal. A solução contém quantidades variadas de diferentes espécies de íons metálicos e seus complexos, tal que a interface entre as duas fases permanecerá como uma dupla camada elétrica e determina o processo de adsorção que ocorre no sistema. A capacidade de adsorção de um carvão ativado para cátions metálicos de uma solução aquosa geralmente depende das características físico-químicas da superfície do carbono, que inclui a área superficial, distribuição de poros, propriedade eletro-cinético e estrutura química da superfície do carbono, tanto quanto da natureza do íon metálico na solução.

Em solução o sal metálico está submetido à ionização e hidrólise que resulta na formação de espécies livres e complexos catiônicos e aniônicos. Entretanto, a predominância de algum ou de vários cátions ou anions depende da concentração e do pH da solução.

A capacidade do carvão ativado em adsorver espécies inorgânicas, em especial metais, está relacionada com a sua capacidade de troca iônica na presença de certos heteroátomos como oxigênio, nitrogênio, halogênios e enxofre sobre a superfície do carvão ativado.

Superfícies de carvão ativado são invariavelmente associadas com certa quantidade de oxigênio e hidrogênio quimicamente sorvidos. Os heteroátomos são derivados da fonte de matéria-prima e tornam-se peças da estrutura química, como resultado de carbonizações imperfeitas, ou eles ficam ligados quimicamente à superfície do carbono durante a ativação ou tratamentos subsequentes. Heteroátomos estão ligados à superfície do Carvão Ativado na forma de grupos funcionais carbono-oxigênio, carbono-hidrogênio, carbono-halogênio, e carbono-enxofre. Embora todos os grupos funcionais influenciem a adsorção de inorgânicos, os grupos funcionais carbono-oxigênio parecem ser os que mais influenciam a adsorção de metais. A quantidade destes grupos carbono-oxigênio pode ser obtida por processos de oxidação, como por ácido nítrico, peróxido de hidrogênio, persulfato de amônio, hipoclorito de sódio em fase líquida e por oxigênio na presença de ar a temperatura de 300 a 400°C na fase gasosa. Estes tratamentos oxidantes resultam em dois tipos de grupos superficiais carbono-oxigênio, um tendo caráter ácido e o outro caráter neutro. Os grupos superficiais ácidos são polares e realçam as propriedades de troca iônica do carvão aumentando assim a adsorção de cátions, (Bansal e Goyal, 2005).

Na literatura estudada (Machida e colaboradores, 2005; Budinova e colaboradores, 1994; Netzer e Hughes, 1984; Goel e colaboradores, 2005; Krishnan e Anirudhan, 2003), a adsorção de metais, em especial do Pb, ocorre em diferentes carvões ativados, produzidos de distintas matérias-primas e métodos de preparação. A adsorção vem sendo explicada sob vários pontos de vistas. As condições de testes envolvendo concentração da solução e pH também divergem. Entretanto, predomina a explicação de que os mais importantes parâmetros que influenciam a adsorção de metais são os grupos funcionais de superfície carbono-oxigênio presentes e o pH da solução.

A natureza e a concentração de cargas sobre a superfície do carvão podem ser modificadas pela mudança de pH da solução. Para cada carvão há um valor de pH (pH_{pcz}) onde a superfície do carvão corresponde ao ponto de carga zero (PCZ) A superfície do carvão tem uma carga positiva inferior ao PCZ e uma carga negativa acima do PCZ para certa faixa de pH da solução. Para nódulo marinho² os pH_{pcz} de diferentes produtos calcinados foram determinados e observou-se que o pH_{pcz} aumenta com o aumento da temperatura de calcinação. Para nódulo marinho calcinado a 900 °C, o pH_{pcz} foi 8, com evidência de que

² Mistura higroscópica e complexa de óxidos e hidróxidos de Ferro e Manganês encontrada nos Oceanos Pacífico, Atlântico e Índico.

houve a destruição de centros negativos da superfície com o aumento da temperatura, que se manifestou por redução na adsorção de chumbo, (Bhattacharjee e colaboradores,2003).

Quando em solução, os grupos oxigênicos ácidos presentes na superfície de carvão ativado, passam a produzir ionização de íons H^+ e o grau de ionização ficará dependente do pH da solução. O grau de ionização é muito baixo em valores mais baixos que PCZ e muito altos quando o pH da solução esta acima do PCZ. Os íons H^+ são conduzidos para a fase líquida, deixando a superfície do carvão com centros negativamente carregados, e os cátions metálicos positivamente carregados na solução. Isto resulta em interações atrativas eletrostáticas entre os centros da superfície do carvão negativamente carregada e os cátions metálicos positivamente carregados da solução. Quando é dado um tratamento oxidante para a superfície do carvão ativado, o número e a concentração de grupos ácidos de superfície e consequentemente aqueles centros de carga negativa aumentam, resultando em interações atrativas e um aumento na adsorção de cátions metálicos. Similarmente, quando estes grupos ácidos de superfície são removidos da superfície do carvão ativado por desgaseificação, decrescem as interações atrativas eletrostáticas tanto quanto a adsorção. O decréscimo em adsorção é dependente da diminuição no número de grupos ácidos eliminados da superfície de carvão, (Bansal e Goyal,2005).

Os carvões ativados são citados como adsorventes potenciais para a remoção de metais de água potável e de despejos, (Cheremisinoff e Habib,1972; Netzer e colaboradores,1974).

O carvão ativado, além de sua elevada área superficial, tem elevada microporosidade e elevado grau de grupos funcionais em sua superfície. Além disto, a superfície ainda pode ser modificada de modo particular, favorecendo ou não a adsorção preferencial de determinadas espécies. Isto faz com que o carvão ativado venha a ser um produto de interesse na remoção de inorgânicos e de metais.

4. MATERIAS E MÉTODOS

4.1 CONSIDERAÇÕES

Neste estudo foram testados materiais adsorventes para a remoção de chumbo presentes em meios líquidos, sendo aplicados os princípios de adsorção nos seguintes materiais:

1. Carvão ativado granulado de origem vegetal, produzido a partir de babaçu³ (denominado de ADS1).
2. Carvão ativado pulverizado de origem vegetal, produzido a partir de resíduos de madeiras (denominado de ADS2).
3. Resíduo de carvão ativado procedente de sobras da fabricação deste (denominado de ADS3).
4. Resíduo de sobras de queima de caldeira que utilizou a serragem de madeiras como fonte combustível (denominado de ADS4).
5. Carvão ativado granulado de origem vegetal, produzido a partir de babaçu, com superfície quimicamente modificada (denominado de ADS5).

As características destes materiais podem ser observadas na tabela 4.

Utilizaram-se três condições principais de testes, as quais estão esquematizadas na figura 5, e posteriormente descritas no item 4.3

³ Babaçu é uma planta pertencente à família das palmáceas, cientificamente chamada de *Orbignya martiana*, encontrada em área da floresta equatorial. De acordo com a EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - (1984), a floresta de babaçu se localiza em 7 estados brasileiros (Maranhão, Tocantins, Piauí, Goiás, Minas Gerais, Mato Grosso e Espírito Santo)

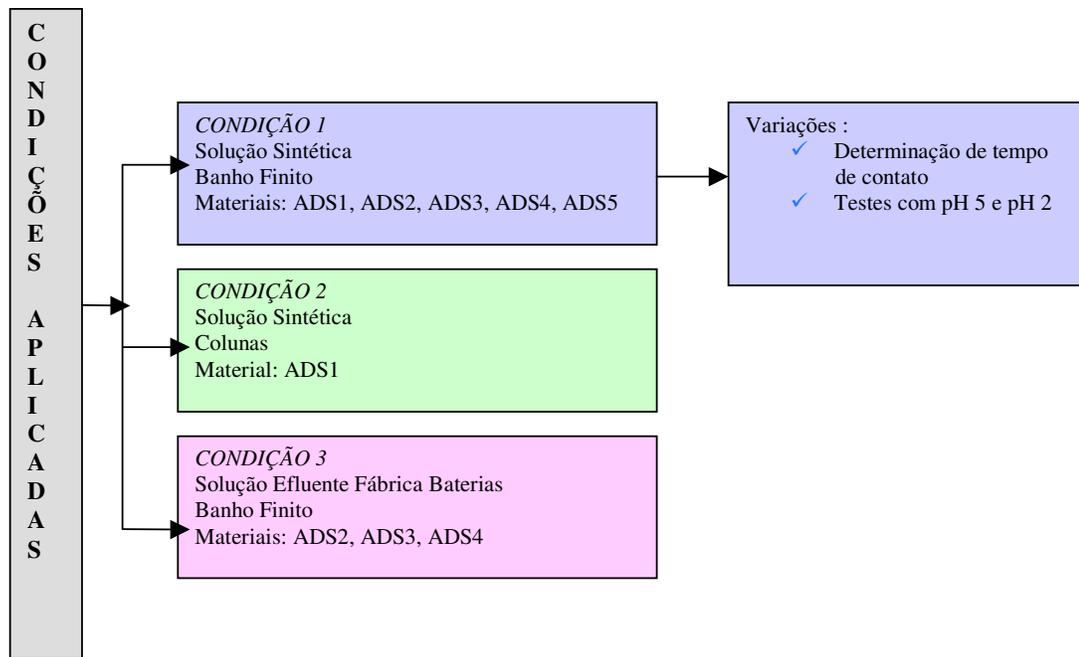


Figura 5: Condições de Testes Aplicados

Adsorvente	ADS 1	ADS 2	ADS 3	ADS 4	ADS 5
Características	Carvão de babaçu	Carvão de madeira	Sobras de processo	Sobras de caldeira	Carvão de babaçu modificado
Cinzas (ASTM D2854-83),(%)	7,1	9,87	54,97	12	12,80
Densidade Aparente (ASTM D2854-83),(g/cm3)	0,47	0,39	0,59	0,49	0,58
Número de Iodo (ASTM D4607-86), (mgI ₂ /gCA)	1039	746	292	89	221
pH (extrato aquoso a 10 %)	alcalino	alcalino	alcalino	alcalino	5,30
Teor de S (método gravimétrico),(%)	-	-	-	-	13,62
Tamanho Nominal (mesh)	12x40	-	30x200	20x325	6x12
Granulometria (AWWA B600/90), (%<325 mesh)	-	95,11	-	-	-
Tamanho efetivo (mm)	0,59	-	0,11	0,05	0,85
Coefficiente de Uniformidade	1,75	-	3,14	3,8	1,94
Diâmetro Médio da Partícula (mm)	1,01	-	0,32	0,25	2,41
Dureza (ASTM 3802-79(1983)).	95				96

Tabela 4 - Características dos adsorventes utilizados.

4.2 DESCRIÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES UTILIZADOS

4.2.1 CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DE BABAÇU

O carvão ativado utilizado é um produto comercial disponível no Brasil, muito utilizado em tratamento de águas e efluentes. O fabricante nacional⁴ utilizou como matéria-prima casca de coco de babaçu, originária da região nordeste do Brasil, e no seu processo de fabricação o processo físico de ativação, sendo o agente de ativação vapor de água, e temperaturas de 800-1000 graus Celsius. No presente trabalho este carvão ativado foi denominado de **ADS1**. Como trata-se de um carvão ativado granulado, para os testes em coluna utilizou-se o material no seu tamanho original (12x40 mesh). Já para os testes em banho finito, o material foi preparado por moagem em moinho de bolas, até que no mínimo 90 % de sua massa passasse pela malha 325 mesh. Também se submeteu o material à secagem em estufa a 145-150 graus por 2 horas. Suas características estão relacionadas na tabela 4. Pode-se visualizar o carvão ativado granulado em seu tamanho original na figura 6 e em foto por microscopia eletrônica na figura 7.



Figura 6 – Carvão ativado granulado-ADS1

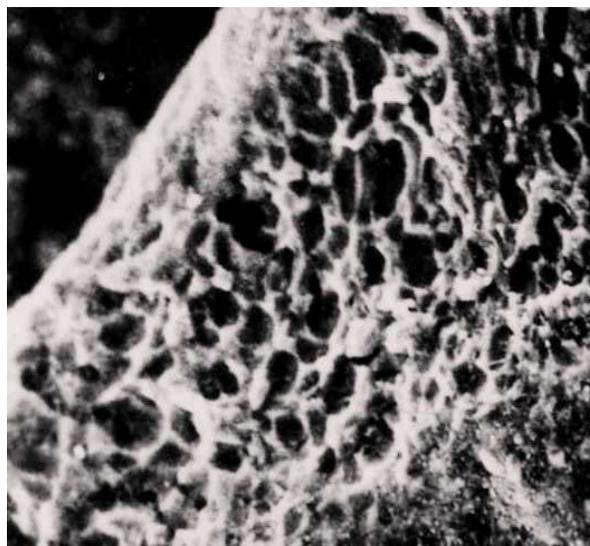


Figura 7 - Carvão ativado granulado - ADS1 (Microscopia Eletrônica)

⁴ Indústrias Químicas Carbomafra S/A, doou as amostras utilizadas, www.carbomafra.com.br.

4.2.2 CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DE RESÍDUOS DE MADEIRAS (ADS2):

Este carvão ativado é também um tipo comercial disponível no Brasil, produzido⁵ de resíduos de madeiras renováveis da região do Paraná. O processo de obtenção é a partir da carbonização seguida por ativação pelo processo físico com vapor, usando elevadas temperaturas. As madeiras são de árvores de diversas espécies, predominando *Pinus elliottis*, as quais são obtidas principalmente das sobras da indústria madeireira e moveleira. Depois de ativado este produto é comercializado no Brasil para utilização em tratamento de águas e efluentes, com finalidades diversas, como adsorção de cor, odor e compostos orgânicos indesejados.

Como este carvão ativado é pulverizado e já se encontra moído com granulometria mínima de 95 % menor que 325 mesh, para a utilização nestes testes apenas secou-se em estufa a 145-150 °C por 2 horas. Este material foi denominado neste trabalho de **ADS 2**. Suas características estão relacionadas na tabela 4.

Podem-se observar as características das estruturas microporosas deste carvão ativado através das fotos obtidas por microscopia eletrônica, antes (figura 8) e após moagem (figura 9).

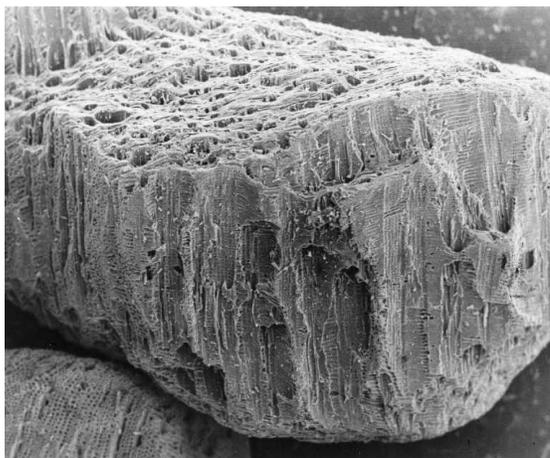


Figura 8 - Carvão ativado de madeira - imagem obtida por microscopia eletrônica cedida por Indústrias Químicas Carbomafra S/A



Figura 9 - Carvão ativado de madeira moído - imagem obtida por microscopia eletrônica cedida por Indústrias Químicas Carbomafra S/A

⁵ Indústrias Químicas Carbomafra S/A, fabricante nacional que cedeu a amostra, www.carbomafra.com.br.

4.2.3 RESÍDUO DE CARVÃO ATIVADO VEGETAL (ADS3):

Durante o processamento de carvão ativado, há a geração de sobras de produção, na etapa de peneiramento e classificação do material. Este material apresenta propriedades adsorptivas, muito embora reduzidas, que possibilitariam a aplicação como adsorvente, mas contém elevados teores de cinzas, o que restringe as possibilidades do uso, se transformando em um resíduo industrial.

Por outro lado, com a crescente necessidade das indústrias tratarem seus efluentes, buscam-se oportunidades de uso deste material, como uma possível alternativa econômica para este fim. Assim, considerou-se oportuno testar este material buscando conciliar uma destinação mais adequada para este subproduto da indústria de carvão ativado e ao mesmo tempo fornecer uma opção econômica para o tratamento de efluentes. Nas figuras 10 e 11 pode-se observar a aparência deste material.

Para uso nos testes, o resíduo foi triturado até que no mínimo 95 % passassem pela malha 325 mesh e foi seco previamente em estufa a 145 -150 °C por 2 horas. Este material foi denominado neste trabalho de **ADS 3** e suas características estão relacionadas na tabela 4.



Figura 10 – Sobras do Processo de Fabricação de Carvão Ativado - ADS3



Figura 11 - Sobras do Processo de Fabricação de Carvão Ativado - ADS3 moído

4.2.4 RESÍDUO DE SOBRAS DE QUEIMA DE CALDEIRA (ADS4)

Nas indústrias do sul do Brasil é comum a utilização de biomassa na geração de vapor. As empresas usam sobras de serrarias de madeiras variadas (por exemplo, tipo *Pinnus elliotis*), alimentando pneumáticamente em suas caldeiras. As sobras da combustão incompleta e cinzas carregadas pelos gases são coletadas antes da saída da chaminé, por algum sistema de lavagem de gases ou por multiciclones, e passam a formar um resíduo denominado *resíduo de queima*. Às vezes estes materiais são coletados e retornam ao sistema de queima, outras vezes são misturados às cinzas da fornalha e utilizados para a correção de pH de solo, e em outros casos, requerem a disposição em aterros. Este material pode ser visualizado nas figuras 12 e 13.

Ao testar este material se quer verificar se é possível utiliza-lo em tratamento de efluentes para a remoção de metais, como mais uma oportunidade de uso, além dos destinos já mencionados anteriormente.

Para uso nos testes, este material foi triturado até que no mínimo 95 % passasse pela malha 325 mesh e então foi seco previamente em estufa a 145-150 °C por 2 horas. Foi denominado neste trabalho de **ADS 4**. Suas características estão relacionadas na tabela 4 .



Figura 12 –Sobras Caldeira – ADS4



Figura 13 - Sobras Caldeira – ADS4 Moido

4.2.5 CARVÃO ATIVADO QUIMICAMENTE MODIFICADO (ADS 5):

Este carvão ativado é um produto comercial produzido no Brasil⁶ a partir do processo físico de ativação, sendo a matéria-prima casca do coco do babaçu, usando o processo de carbonização seguido por ativação física a elevadas temperaturas. Após ativação, foi resfriado, granulado e classificado. A superfície foi então modificada pela presença de elevados teores de enxofre. Nesta etapa o S ficou aderido sobre a superfície do carvão. Pode-se visualizar a aparência deste material em sua forma granulada e moída nas figuras 14 e 15 respectivamente.

Como, Goel e colaboradores, 2005, citam a eficiência de carvões ativados modificados com S para a adsorção de chumbo, também se quer investigar a possibilidade de uso deste material.

Como este material é granulado, para a sua utilização nos testes em banho finito, foi moído até que no mínimo 95 % passassem pela peneira 325 mesh e foi seco em estufa a 145-150 °C por duas horas. Passou a ser chamado neste trabalho de **ADS 5**. Suas características estão relacionadas na tabela 4.



Figura 14 – Carvão Ativado Modificado - ADS 5



Figura 15 - Carvão Ativado Modificado - ADS 5 Moído

⁶ A amostra foi cedida por Indústrias Químicas Carbomafra S/A, www.carbomafra.com.br.

4.3 METODOLOGIA:

Preparou-se uma solução sintética utilizando água deionizada e nitrato de chumbo II, obtendo uma solução de valores aproximados de 50 mg/L de chumbo. Para ajustes de pH utilizou-se ácido nítrico ou hidróxido de sódio (todos reagentes grau analítico), conforme necessário. Vários copos de Becker foram alinhados e em cada um foi adicionado 200 ml de solução recentemente preparada. Nos copos foram adicionadas diferentes quantidades de massas dos adsorventes, variando de 0,01 a 0,50 g / 200 ml de solução a ser tratada.

Os copos com a solução e ADS(s) foram acoplados em aparelho de agitação (ver figura 16), usando aproximadamente 100 rpm (rotações por minuto).

Ensaio cinéticos demonstram que o tempo de contato de 30 minutos é suficiente para atingir o equilíbrio, (Bhattacharjee e colaboradores 2003; Netzer et al, 1982; Minamisawa e colaboradores, 2004). Contudo, investigaram-se tempos de contatos variando de 10 a 90 minutos. Realizaram-se os testes conforme já descrito e após o tempo adotado para cada adsorvente, as soluções foram filtradas por gravidade, usando papel de filtro qualitativo de uso comum, marca Framex (80g/m²).



Figura 16 - Aparelho utilizado para banho finito.

Os filtrados foram coletados em frascos de vidro, convenientemente lavados com água destilada e então secos, sendo feita a ambientação dos mesmos, desprezando os primeiros mililitros, e avaliando o pH de cada filtrado imediatamente após filtração (Figura 17)



Figura 17 - Filtração das amostras

Para determinação de pH foi usado aparelho pH-meter tipo Methrom, aferido previamente com solução tampão. Ver figura 22.

O teor de chumbo foi determinado por absorção atômica, usando equipamento Varian 50 B – Atomic Absorption Spectrometer Spectra AA.

Foram realizados testes em triplicata para cada ADS, com o pH da solução ajustado para próximo de 5. Observou-se que o pH da solução nesta concentração de chumbo e usando água deionizada, já ficou muito próximo de 5, pouco necessitando de ajustes. No decorrer do experimento, observou-se que o pH da solução final, ou seja, após o tratamento com o carvão ativado apresentava-se alterado, sendo assim, passou-se a registrá-lo, em cada teste executado. Os testes foram realizados à temperatura de 22 graus Celsius.

Também se considerou a possibilidade de trabalhar com uma faixa de pH mais baixa que 5, similar àquela presente em algumas situações, como por exemplo, em indústrias de anodização ou de baterias, quando o pH da água efluente está em torno de 1 – 2. Neste caso, a solução foi preparada com água deionizada e nitrato de chumbo e o pH foi ajustado para próximo de 2, utilizando ácido nítrico grau reagente.

Com a finalidade de investigar o comportamento da isoterma para a faixa de pH cinco, foi testado ADS1 (carvão ativado de babaçu) mantendo o pH final em 5. Durante o tempo de agitação, um eletrodo foi colocado em contato com a mistura e o pH foi constantemente

medido. Ácido nítrico foi adicionado lentamente, à medida que o pH apresentava variação, com a finalidade de manter o pH constante em cinco. As demais condições de teste permaneceram como já descritas anteriormente. Os resultados destes experimentos estão demonstrados na tabela 9, em Resultados e Discussões.

Para a construção dos gráficos utilizou-se o programa Origin 4.0 – Data Analysis and Technical Graphics (Stirling Technologies, Inc). Para tabulações e outros gráficos, usou-se o programa Microsoft Office Excel 2003.

Para os testes em coluna empregou-se água de rede pública contaminada com nitrato de chumbo grau analítico até a concentração de 46,6 mg/Litro. O pH foi ajustado para o valor próximo de 5 usando ácido nítrico grau analítico. As amostras foram coletadas em frascos de vidro e depois analisadas por absorção atômica. Para mantermos a vazão fixada, foi utilizada bomba centrífuga, Marca Jacuzzi M 7H4A23M Série 42.

Foram utilizadas colunas transparentes, em suporte vertical, com diâmetro interno de 45 mm 335 mm de comprimento. Os fundos das colunas foram fechados e providos de saídas e foram utilizadas telas de inox de 60 mesh para reter o ADS1 em cada coluna. Conexões foram providenciadas no topo e no fundo para admissão e descarga da solução. A regulação da vazão foi realizada para o valor de 100 mililitros / minuto, o que corresponde a uma taxa de 6,29 m³/m²h. Quatro colunas iguais foram alinhadas em série, com pontos de amostragens independentes, à saída de cada coluna e na entrada da primeira coluna também.

Pesaram-se 280,71 g de carvão ativado de babaçu (ADS 1) em base seca e transferiu-se para Erlenmeyer de 1000 mL e adicionou-se água destilada o suficiente para cobrir o material. Agitou-se a massa do ADS 1 e foi colocado em chapa de aquecimento para ferver por 2 horas, adicionando água para manter o nível, quando necessário. Este procedimento foi usado para remover o ar ocluso do material. Transferiu-se o ADS 1 desaerado para primeira coluna (figura 18), em pequenos incrementos, mantendo um fio de água durante a transferência. Quando necessário, as bolhas de ar remanescente no material foram removidas pela retrolavagem da coluna com 10 a 25 % de expansão do leito por 2 a 5 minutos. O mesmo procedimento foi realizado para as colunas 2, coluna 3 e coluna 4.

Percolou-se pelas colunas carregadas com ADS 1 a solução preparada de nitrato de chumbo, por fluxo descendente. Manteve-se o nível do líquido acima do leito de ADS 1 em cada coluna

As amostras da entrada e da saída das colunas foram coletadas periodicamente e analisadas. A frequência de amostragem depende da duração esperada da corrida do teste. Com base na isoterma se estimou o tempo de saturação.

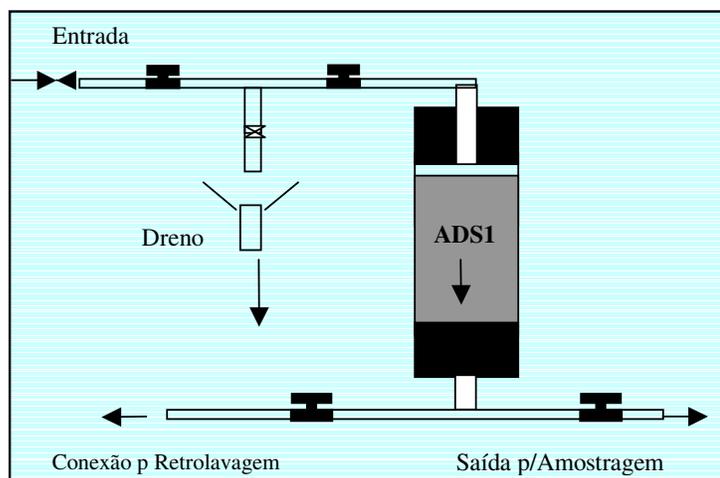


Figura 18 - Coluna para teste de capacidade de adsorção com pontos de coletas de amostras

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 ESTUDO CINÉTICO EM PH-5

Os resultados obtidos para solução com pH = 5 podem ser observados na tabela 5 e figura 19:

Tempo de Contato minutos	Concentração de Equilíbrio ADS1		Concentração de Equilíbrio ADS2		Concentração de Equilíbrio ADS3		Concentração de Equilíbrio ADS4		Concentração de Equilíbrio ADS5	
	mg/L Pb	pH								
0	49,5	5,0	49,5	5	50,50	5	50,50	5,0	45	5,0
10	20,39	6,0	12,94	6,1	8,80	6,1	10,41	6,0	23,09	5,4
20	21,66	5,7	13,63	5,9	8,98	6,1	13,10	6,2	23,64	5,0
30	21,32	5,7	9,09	6,2	8,50	6,2	14,60	6,2	24,81	5,3
40	21,73	5,6	6,37	6,1	6,97	6,9	13,42	6,3	24,87	5,1
60	20,08	5,9	6,80	6,2	0,10	6,8	15,55	6,2	23,96	4,9
90	20,78	5,8	6,48	6,3	0,10	7,5	12,09	6,3	24,54	4,9

Tabela 5 – Estudo Cinético em pH 5.

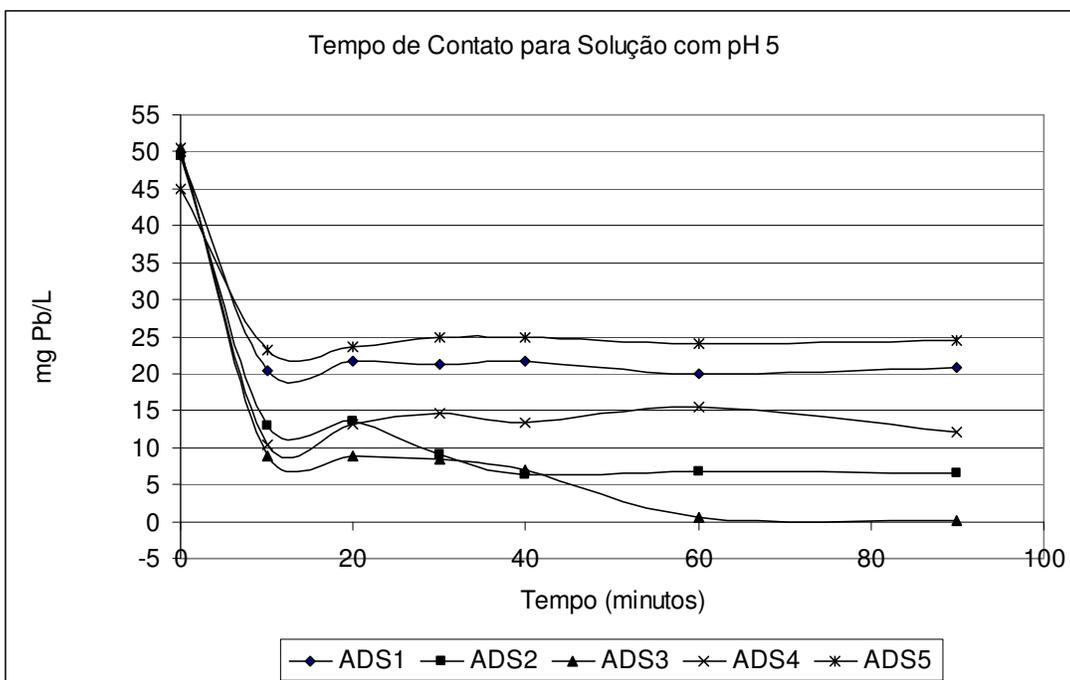


Figura 19-Variação do tempo de contato para os diversos ADS(s) – pH próximo de 5.

Observa-se que para ADS 1 , ADS 4 e ADS 5 o tempo de 10 minutos já se mostra suficiente, havendo pouca variação para valores maiores. O tempo de contato de 30 minutos indicado pela literatura (Bhattacharjee e colaboradores 2003; Netzer et al, 1982; Minamisawa e colaboradores, 2004) é comprovado. Para a realização dos demais testes com estes adsorventes utilizou-se o tempo de contato de 30 minutos.

Já para os outros materiais nota-se que um tempo de contato maior poderia beneficiar a remoção de chumbo, e que 30 minutos poderia ser insuficiente. Sendo assim, para o material ADS 2 adotou-se o tempo de 60 minutos e para ADS 3 considerou-se 90 minutos.

5.2 CAPACIDADE DE REMOÇÃO DE CHUMBO PARA SOLUÇÃO COM PH 5

5.2.1. RESULTADOS PARA CARVÃO ATIVADO DE BABAÇU- ADS 1

Para o material ADS 1 (carvão ativado de babaçu), seguindo o tempo de contato indicado pelo estudo cinético descrito anteriormente, realizou-se os testes conforme metodologia (item 4.3). Os resultados obtidos estão na tabela 6.

ADS 1(g)	Concentração Residual mg Pb/L	pH Final	mgPb em 200 ml	$x=(c_i-c_f).v$ (g)	x/m (mg/g)	$c/(x/m)$
-	37,50	5,00	7,50	-	-	-
0,01	19,84	5,85	3,97	3,532	353,200	0,056
0,02	17,85	5,80	3,57	3,930	196,500	0,091
0,05	15,62	5,85	3,12	4,376	87,520	0,178
0,10	13,29	5,85	2,66	4,842	48,420	0,274
0,15	10,20	5,95	2,04	5,460	36,400	0,280
0,20	8,00	6,10	1,60	5,900	29,500	0,271
0,25	6,38	6,45	1,28	6,224	24,896	0,256
0,30	2,84	6,55	0,57	6,932	23,107	0,123
0,40	1,20	7,00	0,24	7,260	18,150	0,066
0,50	0,44	7,35	0,09	7,412	14,824	0,030

Tabela 6 - Remoção de chumbo para Carvão Ativado de Babaçu-ADS1, com pH 5.

Para analisar estes resultados, utilizaram-se os modelos de Freundlich e Langmuir. Inicialmente aplicaram-se aos modelos os 10 pontos obtidos. Percebeu-se que há um comportamento distinto para os 5 primeiros pontos e para os 5 últimos pontos e então avaliou-se em dois grupos separadamente, denominados: Parcial A (5 primeiros pontos obtidos com as menores massas testadas) e Parcial B (5 últimos pontos obtidos com as maiores massas testadas). A figura 20 ilustra a aplicação da isoterma de Freundlich para todos os pontos, sendo a figura 21 a aplicação para o modelo de Langmuir também para todos os pontos.

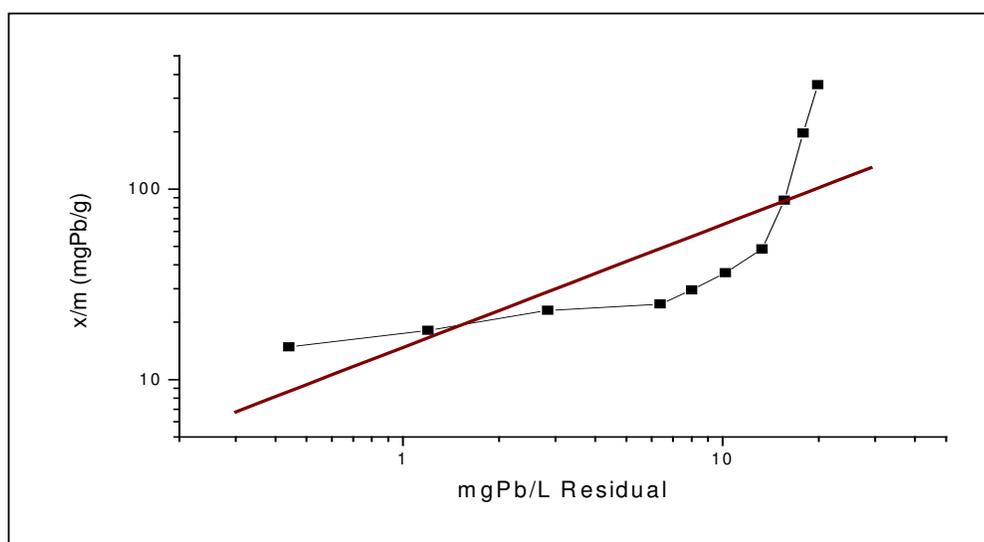


Figura 20 - Freundlich aplicado em todos os pontos de ADS 1

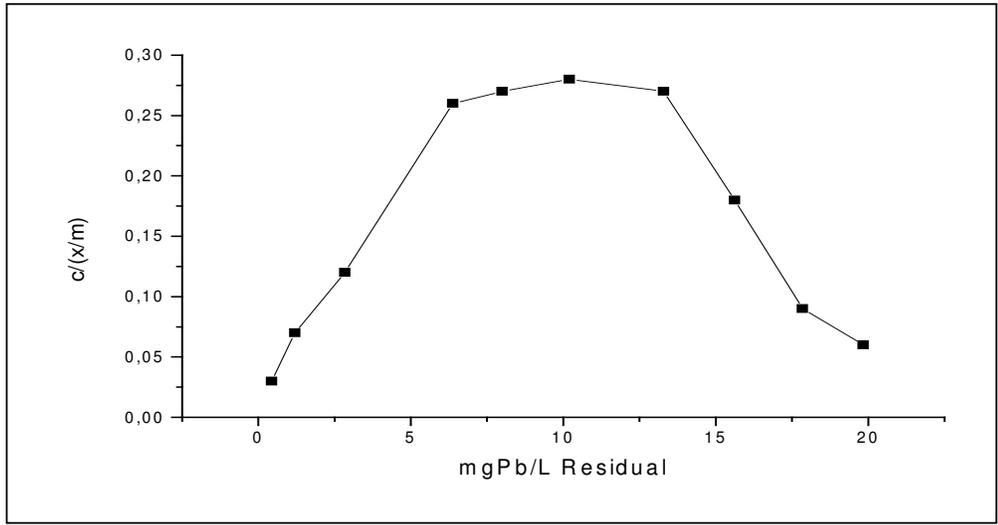


Figura 21 – Langmuir aplicado para todos os pontos de ADS1

A figura 22 ilustra a isoterma para os primeiros cinco pontos-Parcial A e a figura 23 o modelo de Langmuir, para os mesmos pontos.

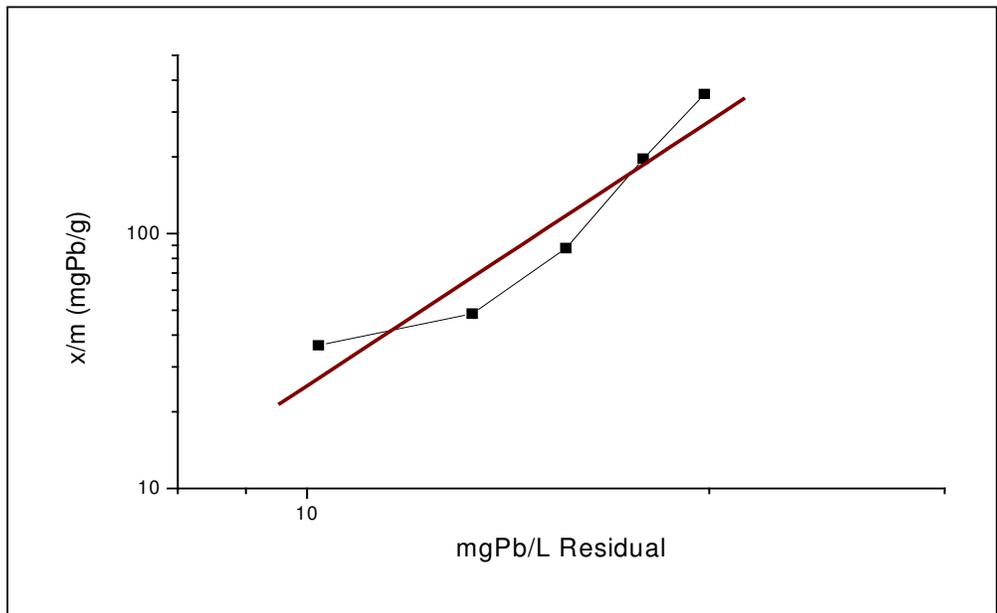


Figura 22 – Freundlich aplicado em ADS1 para Parcial A

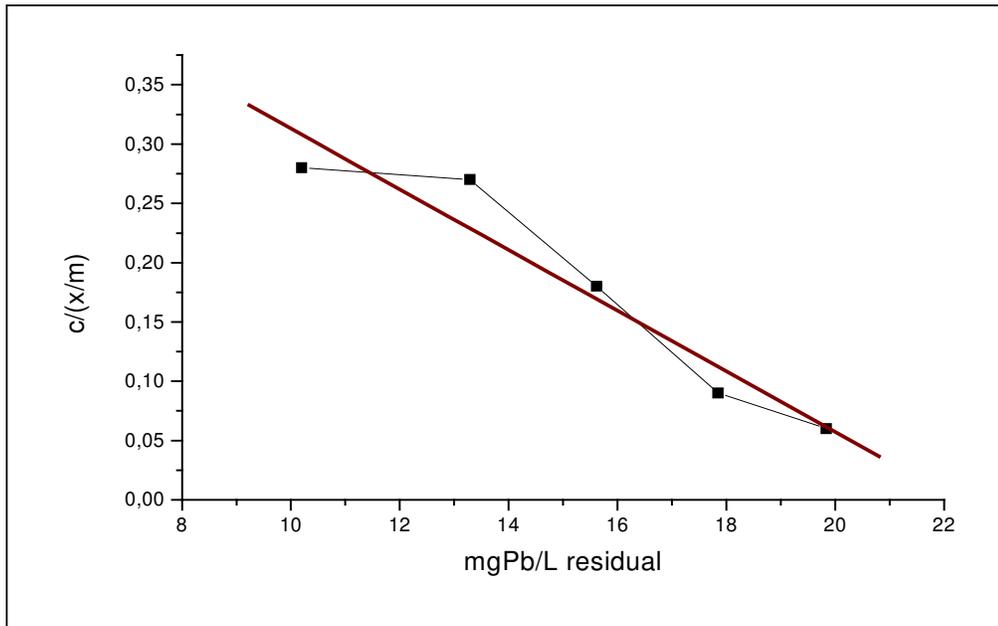


Figura 23 - Langmuir aplicado para Parcial A em ADS1

Fazendo a mesma avaliação das isotermas para os últimos cinco pontos –Parcial B, tem-se as figuras 24 e 25, para os modelos de Freundlich e Langmuir, respectivamente.

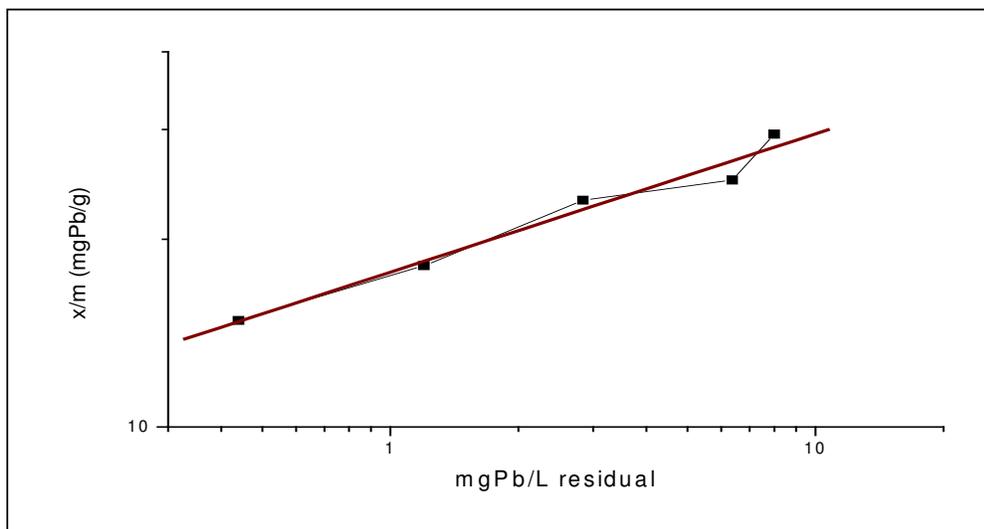


Figura 24 – Freundlich aplicado em ADS 1 para Parcial B

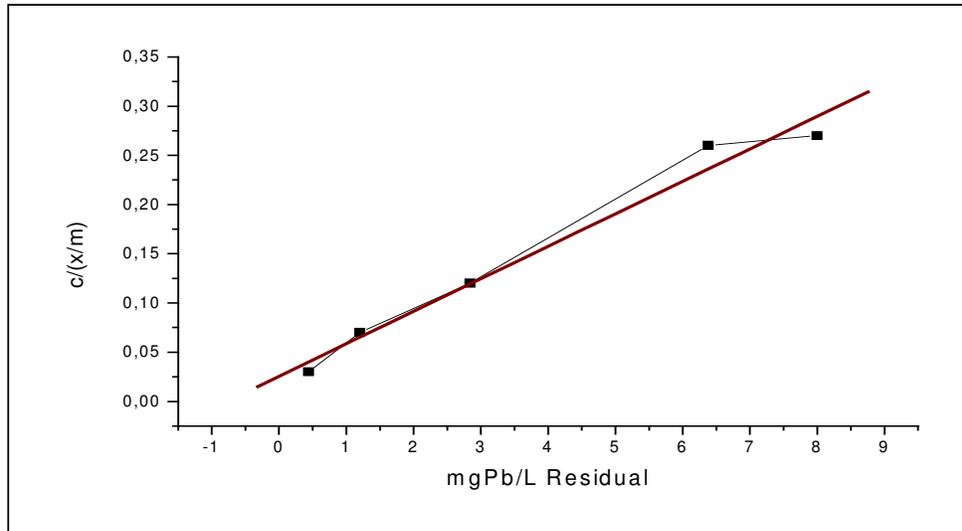


Figura 25 - Langmuir aplicado em ADS1 para Parcial B

Esta divisão de pontos foi feita em função da variação do pH final da solução, pois a partir do sexto ponto o pH ficou acima de 6 - pH de precipitação de $Pb(OH)_2(s)$.

Pode-se visualizar na figura 26 a variação da concentração residual de Pb e a variação do pH final em função da massa utilizada. Observa-se que o pH final aumenta à medida que a massa de ADS1 aumenta.

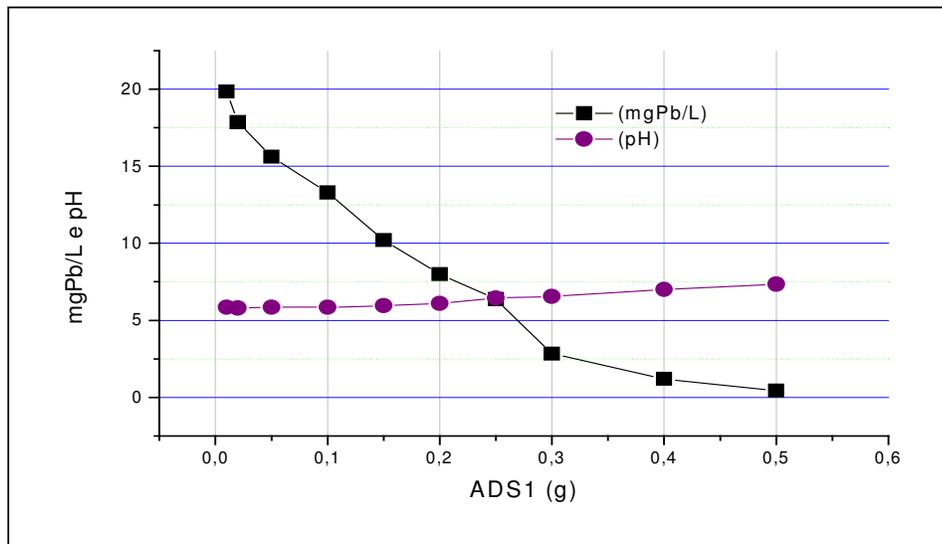


Figura 26 - Variação do pH final da solução de ADS1 e a concentração de chumbo residual.

Na tabela 7 seguem os resultados obtidos para o modelo de Freundlich para ADS1:

ADS1- Freundlich	k	1/n	R
Todos os Pontos	14,74	0,645	0,7797
Parcial A	9.10^{-3}	3,447	0,9484
Parcial B	17,71	0,22	0,9849

Tabela 7 - Resultados da aplicação de Freundlich para ADS1 com pH final variável.

Para o modelo de Langmuir, pode-se considerar apenas para o faixa dos pontos nomeados de Parcial B, sendo observados na tabela 8:

ADS1 Langmuir	a (mg/g)	b (L/mg)	R	R _L
Parcial B	30,3	0,129	0,98873	0,17

Tabela 8 - Resultados da aplicação de Langmuir para ADS1 pH final variável.

O valor de R_L para ser favorável deve estar entre 0 e 1, indicando para Parcial B o favorecimento para o modelo analisado.

Investigando o comportamento da adsorção para a faixa de pH 5, sendo mantido o pH final constante, obtiveram-se os dados apresentados na tabela 9:

ADS 1 (g)	Concentração Residual mgPb/L	mg Pb em 200 ml	$x=(cf-ci).v$ (mg)	x/m (mg/g)	c/(x/m)
0,00	45,00	9,00
0,01	36,90	7,38	1,620	162,000	0,228
0,02	35,70	7,14	1,860	93,000	0,384
0,03	33,00	6,60	2,400	80,000	0,413
0,10	29,00	5,80	3,200	32,000	0,906
0,15	27,90	5,58	3,420	22,800	1,224
0,20	25,50	5,10	3,900	19,500	1,308
0,25	24,00	4,80	4,200	16,800	1,429
0,30	22,00	4,40	4,600	15,333	1,435
0,40	19,90	3,98	5,020	12,550	1,586
0,50	17,80	3,56	5,440	10,880	1,636

Tabela 9 - Remoção de chumbo usando ADS1, com pH final constante

Considerando-se os modelos de isotermas de Freundlich e Langmuir, obtêm-se as figuras 27 e 28, respectivamente:

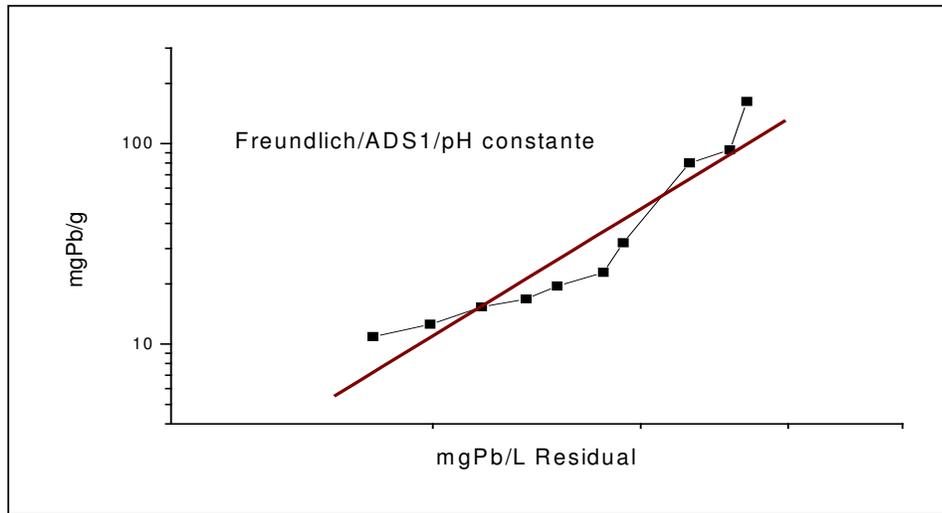


Figura 27- Freundlich: ADS 1 para pH constante

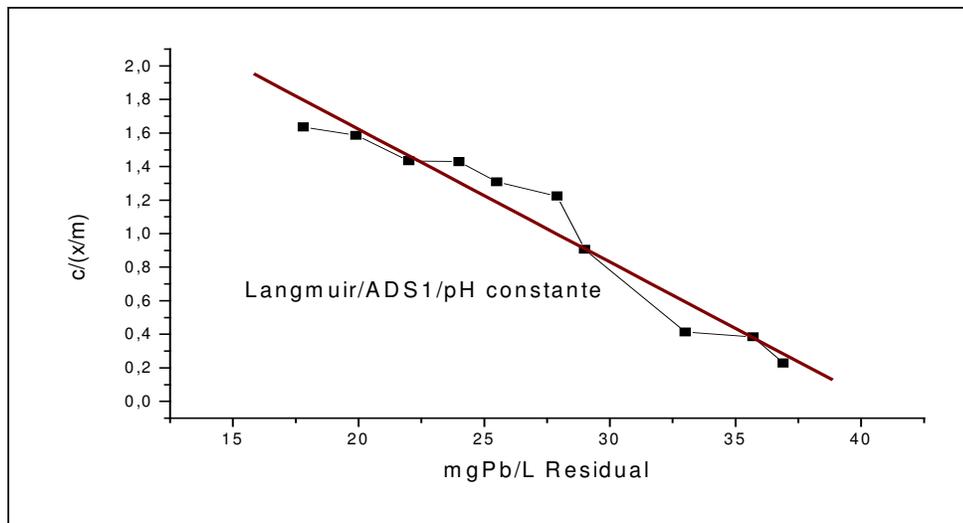


Figura 28 - Langmuir ADS1 para pH constante

Observa-se que as constantes obtidas para a isoterma de Freundlich ($k = 2,31 \times 10^{-3}$; $1/n = 3,5954$ e $R = 0,94161$) são similares as obtidas com a isoterma de Freundlich para Parcial A, quando não houve a correção do pH, mas os valores se mantinham com valores inferiores ao pH 6. Também o comportamento em relação à Langmuir foi semelhante ao Parcial A já descrito anteriormente.

5.2.2 RESULTADOS PARA ADS 2:

Para o material ADS 2 (carvão ativado de madeira) realizaram-se os testes como já descrito anteriormente, utilizando tempo de contato de 60 minutos e pH inicial 5. Os resultados encontram-se na tabela 10.

Ponto Num.	ADS2 (g)	Concentração Residual mgPb/L	pH final	mg Pb em 200 ml	$x=(c_i-c_f).v$ (mg)	x/m (mg/g)	$c/(x/m)$
0	0,0	42,5	5,0	8,5	-	-	-
1	0,01	29,2	5,9	5,83	2,67	267,00	0,109
2	0,02	25,2	5,9	5,03	3,47	173,50	0,145
3	0,05	21,3	6,0	4,26	4,24	84,80	0,251
4	0,10	7,1	6,3	1,415	7,085	70,85	0,100
5	0,15	2,0	6,1	0,404	8,096	53,97	0,037
6	0,20	0,5	7,2	0,091	8,409	42,05	0,011
7	0,25	0,3	8,0	0,061	8,439	33,76	0,009
8	0,30	0,1	8,2	-	-	-	-
9	0,40	0,1	8,4	-	-	-	-
10	0,50	0,1	8,7	-	-	-	-

Tabela 10 - Remoção de Chumbo para Solução Inicial com pH 5 usando ADS2.

Avaliando os dados obtidos para os dois modelos propostos têm-se as figuras 29 e 30, para Freundlich e Langmuir, respectivamente:

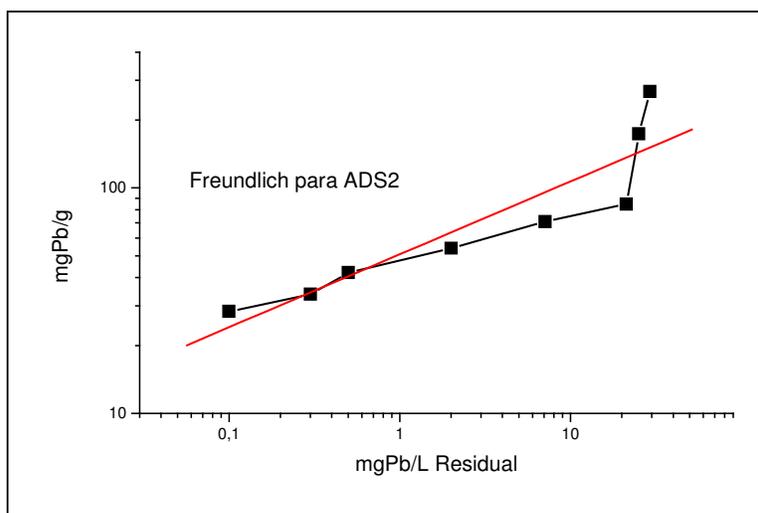


Figura 29 - Modelo de Freundlich aplicado para ADS2

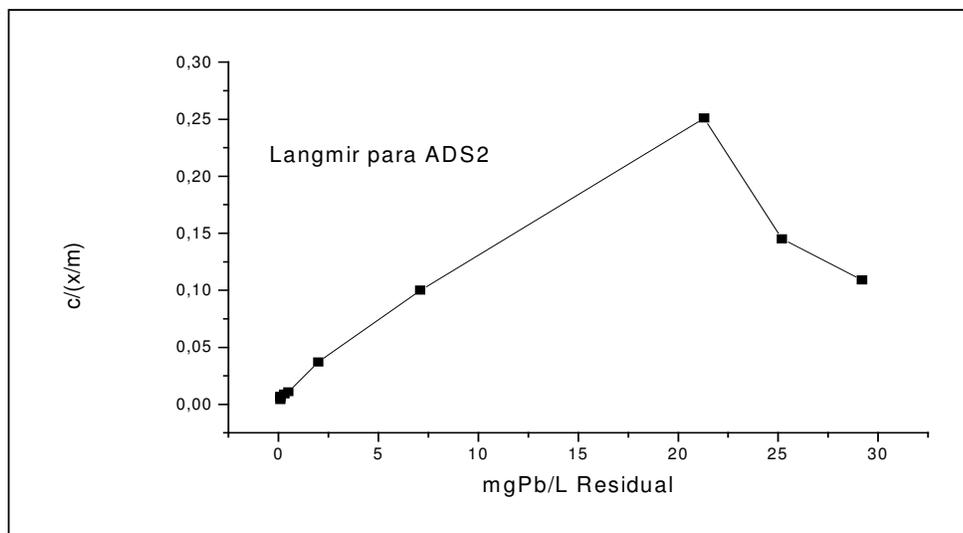


Figura 30 - Modelo de Langmuir aplicado para ADS2

Das equações de Freundlich são obtidos os dados indicado na tabela 11, percebendo-se que o coeficiente de correlação linear R, quando se tratando de todos os pontos, está menor que os obtidos com o tratamento parcial dos pontos, indicando que a inflexão ocasiona o desvio da linearidade. O modelo quando avaliado para todos os pontos e para os pontos 3 a 8, indicam favorecimento para a sua aplicação nestes intervalos, demonstrados pelos elevados valores de k(indicativo da capacidade de adsorção) em relação ao baixo valor de k para os pontos 1 a 3.

ADS2	k	1/n	R
Pontos 1 a 8	50,71	0,3233	0,9121
Pontos 3 a 8	49	0,2096	0,9965
Pontos 1 a 3	0,00124	3,65	0,9945

Tabela 11- Resultados da aplicação de Freundlich para ADS2 pH final variável.

Já para as equações de Langmuir são obtidos os números da tabela 12, onde se nota que no intervalo de pontos 1 a 3 o modelo não é aplicável enquanto no intervalo 3 a 8 a correlação linear eleva-se em relação a aplicação de todos os pontos.

ADS2	a (mg/g)	b (L/mg)	R	R _L
Pontos 1 a 8	184,5	0,215	0,7997	0,0976
Pontos 3 a 8	86,5	1,38	0,9980	0,0167
Pontos 1 a 3	-	-	-	-

Tabela 12 - Resultados da aplicação de Langmuir para ADS2 pH final variável.

Com a finalidade de investigar o comportamento da isoterma para a faixa de pH 5 mantendo o pH final sem variação, testou-se o material o ADS2 procurando manter ao longo do tempo a solução com pH 5. Utilizou-se adição lenta de ácido nítrico grau reagente, à medida que o pH apresentava variação, com a finalidade de corrigi-lo. As demais condições de teste permaneceram como já descritas anteriormente. Seguem na tabela 13 os resultados encontrados:

ADS2 (g)	Concentração Residual mgPb/L	mgPb em 200 ml	$x=(c_i-c_f).v$ (mg)	x/m (mg/g)	$c/ (x/m)$
-	44,60	8,92	-	-	-
0,02	32,22	6,44	2,48	123,8	0,26
0,03	29,11	5,82	3,10	103,3	0,28
0,05	29,73	5,95	2,97	59,5	0,50
0,10	24,54	4,91	4,01	40,1	0,61
0,20	15,44	3,09	5,83	29,2	0,53
0,25	14,40	2,88	6,04	24,2	0,60
0,30	9,70	1,94	6,98	23,3	0,42
0,40	6,52	1,30	7,62	19,0	0,34
0,50	3,31	0,66	8,26	16,5	0,20

Tabela 13 - Remoção de Chumbo usando ADS 2, com pH final constante

Investigando os modelos de Freundlich e Langmuir são obtidas as figuras 31 e 32 respectivamente:

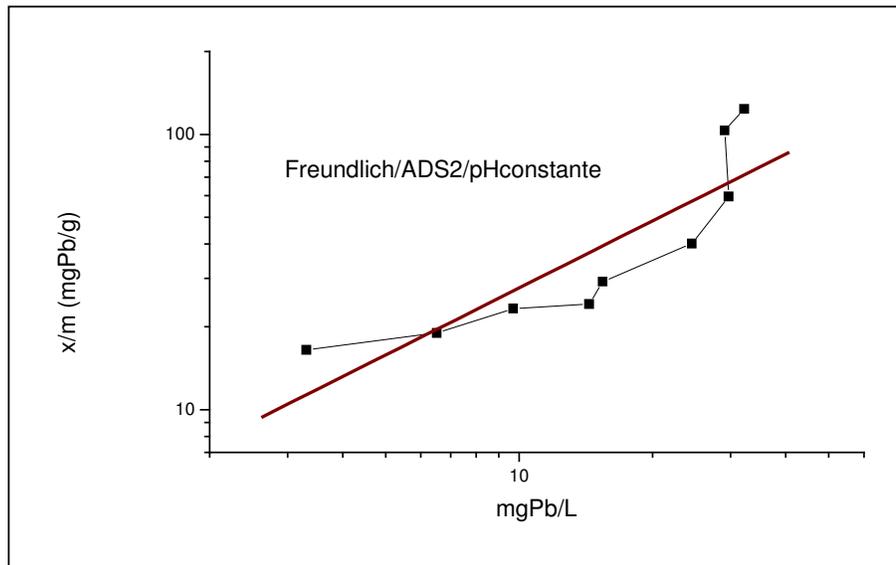


Figura 31- Freundlich para ADS2 e pH final constante

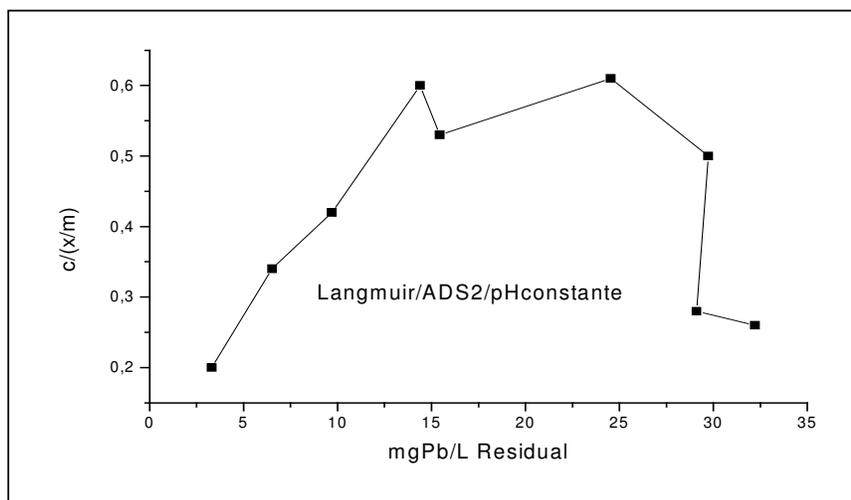


Figura 32 - Langmuir para ADS2 e pH final constante

As constantes para o modelo de Freundlich foram calculadas, $k = 4,31$, $1/n = 0,808$, mas observa-se a baixa correlação linear ($R = 0,8640$), para a aplicação do modelo. Para Langmuir, a aplicação do modelo foi desprezada.

5.2.3 RESULTADOS PARA ADS 3

Para ADS 3 (resíduo de processo de carvão ativado) utilizou-se tempo de 90 minutos. A detectabilidade da análise realizada usando absorção atômica foi de 0,01 mg/L. Sendo assim, somente os quatro primeiros pontos foram considerados na avaliação dos modelos.

ADS3 (g)	Concentração Residual mgPb/L	pH Final	mgPb em 200 ml	$x=(c_f-c_i) \cdot v$ (mg)	x/m (mg/g)	c/(x/m)
0	35	5,2	7	-	-	-
0,01	25,85	6,2	5,17	1,83	183,0	0,141
0,02	18,25	6	3,65	3,35	167,5	0,109
0,05	6,6	6	1,32	5,68	113,6	0,058
0,1	0,27	7,05	0,054	6,946	69,5	0,004
0,15	<0,01	8,3	-	-	-	-
0,2	<0,01	8,9	-	-	-	-
0,25	<0,01	9,2	-	-	-	-
0,3	<0,01	9,5	-	-	-	-
0,4	<0,01	9,65	-	-	-	-
0,5	<0,01	9,65	-	-	-	-

Tabela 14 - Remoção de Chumbo para ADS3 e pH 5

Seguem abaixo as figuras 33 e 34 para os pontos aplicáveis, para os modelos de Freundlich e Langmuir respectivamente:

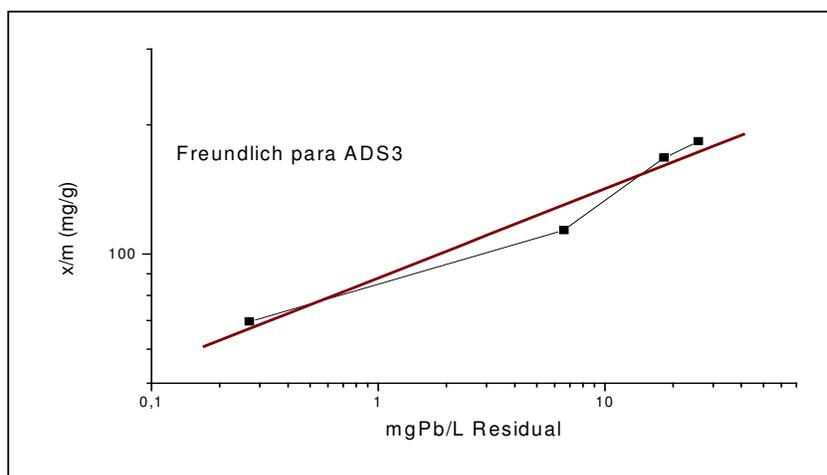


Figura 33- Freundlich para ADS3

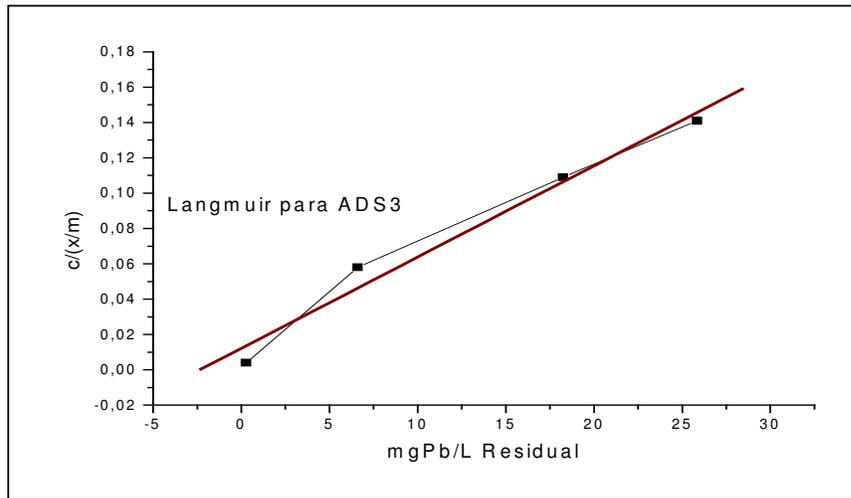


Figura 34 - Langmuir para ADS3

Os dados calculados para a isoterma de Freundlich são visualizados na tabela 15:

ADS3	k	1/n	R
Para 4 pontos	87,88	0,2079	0,9785

Tabela 15 - Resultados da aplicação de Freundlich para ADS3

Para o modelo de Langmuir, os dados apresentam-se na tabela 16:

ADS3	a (mg/g)	b (L/mg)	R	R _L
Para 4 pontos	193,79	0,4232	0,988	0,063

Tabela 16 - Resultados da aplicação de Langmuir para ADS3

Conclui-se que os dois modelos podem ser aplicados para ADS3 na faixa analisada.

5.2.4 RESULTADOS PARA ADS 4

Com tempo de contato de 30 minutos, realizaram-se os testes como já descrito para o material ADS 4 (resíduo de caldeira). Os resultados encontram-se na tabela 17:

ADS4 (g)	Concentração Residual mgPb/L	pH Final	mgPb em 200 ml	$x=(c_f-c_i).v$ (g)	x/m (mg/g)	$c/(x/m)$
0	42,5	5	8,5	-	-	-
0,01	20,8	6,1	4,16	4,34	434,00	0,048
0,02	19,1	6,1	3,82	4,68	234,00	0,082
0,05	15,3	6,2	3,06	5,44	108,80	0,141
0,1	8,3	6,4	1,66	6,84	68,40	0,121
0,15	3,3	6,7	0,66	7,84	52,27	0,063
0,2	0,9	7,6	0,18	8,32	41,60	0,022
0,25	1,2	8,4	0,24	8,26	33,04	0,036
0,3	1,2	8,8	-	-	-	-
0,4	1,3	9,3	-	-	-	-
0,5	1,2	9,5	-	-	-	-

Tabela 17 - Remoção de Chumbo para ADS4 com pH 5

Nas figuras 35 e 36 pode-se observar as tentativas das aplicações dos modelos de Freundlich e Langmuir, respectivamente:

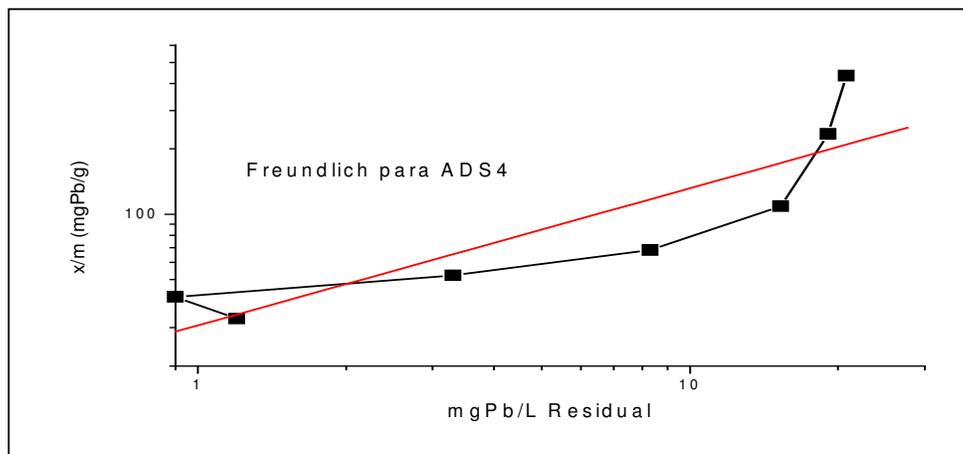


Figura 35 - Freundlich para ADS 4

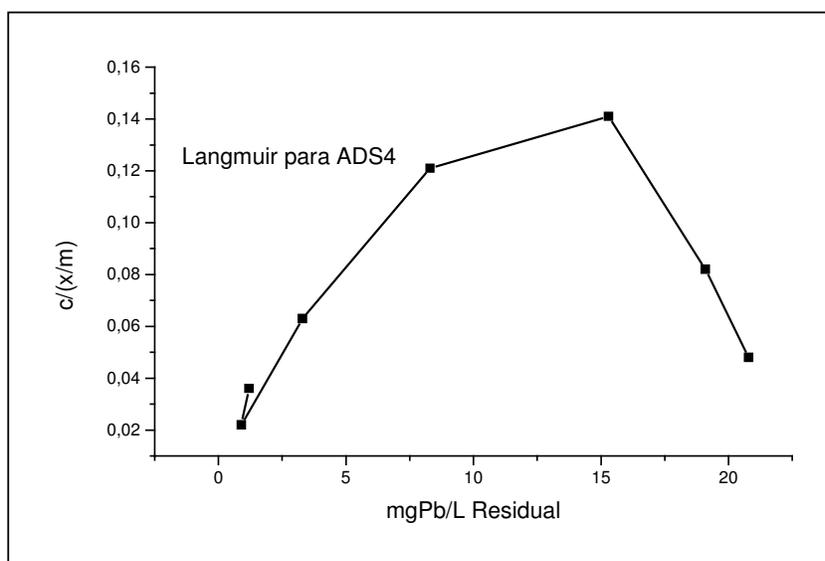


Figura 36 - Langmuir para ADS 4

Pode-se relacionar para ADS4 os dados obtidos com a isoterma de Freundlich : $k=30,75$; $1/n = 0,6316$ e $R = 0,876$. Novamente observa-se a baixa linearidade do modelo.

Não se aplicou o modelo de Langmuir devido à irregularidade dos pontos. Também se observa que o pH da solução final ficou acima de pH 6 para todas as massas utilizadas, sendo possível a precipitação química do Pb por alteração do pH além da remoção pelo material adsorvente.

5.2.5 RESULTADO PARA ADS 5:

Este material apresentou uma particularidade em relação aos demais. A concentração residual permaneceu com pouca variação. O pH final da solução não aumentou como nos demais adsorventes testados, subindo muito pouco inicialmente e depois tendendo a abaixar do valor inicial, na medida em que se aumentava a massa de ADS 5. Lembra-se que ADS 5 é um carvão ativado modificado, apresentando elevado teor de enxofre em sua superfície. Os testes foram conduzidos sob as mesmas condições já descritas para os demais materiais, com tempo de contato de 30 minutos. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 18:

ADS 5 (g)	Concetração Residual mgPb/L	pH Final	mgPb em 200 ml	$x=(cf-ci).v$ (g)	x/m (mg/g)	$c/(x/m)$
0	35,00	5,25	7	-	-	-
0,01	23,85	5,33	4,77	2,23	223,00	0,107
0,02	22,95	5,83	4,59	2,41	120,50	0,190
0,05	23,44	5,58	4,69	2,31	46,24	0,507
0,1	21,91	5,38	4,38	2,62	26,19	0,836
0,15	24,46	5,25	4,89	2,11	14,05	1,741
0,2	23,64	5,13	4,73	2,27	11,37	2,080
0,25	26,48	4,98	5,30	1,71	6,82	3,882
0,3	25,10	4,65	5,02	1,98	6,60	3,803
0,4	25,30	4,45	5,06	1,94	4,85	5,216
0,5	26,27	4,35	5,25	1,75	3,49	7,523

Tabela 18 - Remoção de chumbo para ADS5 com pH 5

Os dados obtidos foram aplicados, seguindo os modelos de Freundlich e Langmuir e podem ser visualizados nas figuras 37 e 38 respectivamente:

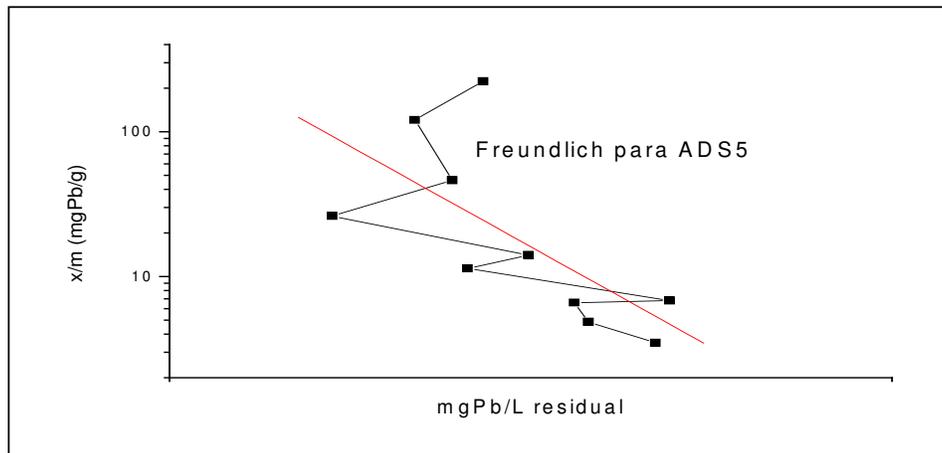


Figura 37 - Freundlich para ADS 5

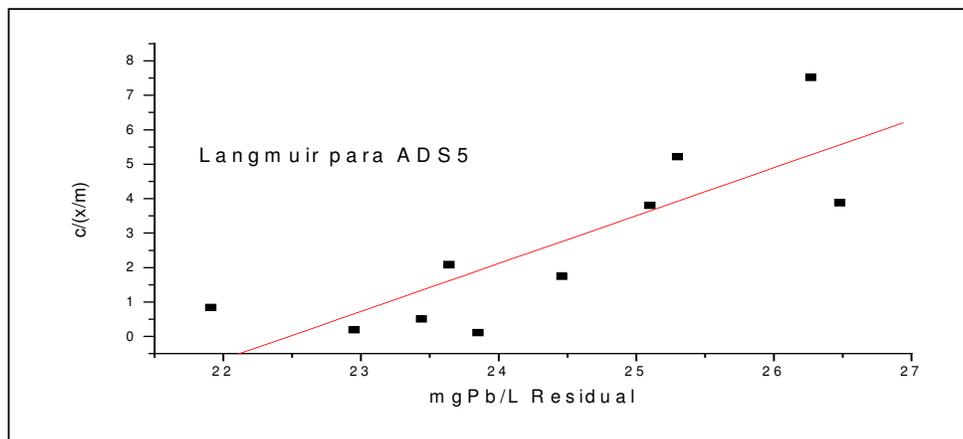


Figura 38 - Langmuir para ADS 5

Observa-se que este material não atendeu ao modelo de Freundlich e que apresentou correlação ($R= 0,82$) muito baixa para Langmuir. Calculando segundo esta isoterma, obtivemos:

a	b	R	R_L
(mg/g)	(L/mg)		
0,7196	-0,0445	0,82	-1,793

Tabela 19 - Resultados da aplicação de Langmuir para ADS 5

Os valores acima indicam que a adsorção não é favorável para o modelo analisado.

Observa-se na figura 39 que à medida que aumenta a massa de ADS 5, ocorre decréscimo no valor inicial do pH. Este adsorvente é o único dentre os cinco materiais com pH ácido ($pH = 5,3$). Ao aumentar a quantidade usada, sua acidez pode alterar o pH da solução. Este fato pode permitir maior solubilidade do Pb, aumentando a liberação deste elemento da superfície do ADS 5 onde havia sido adsorvido inicialmente para a solução.

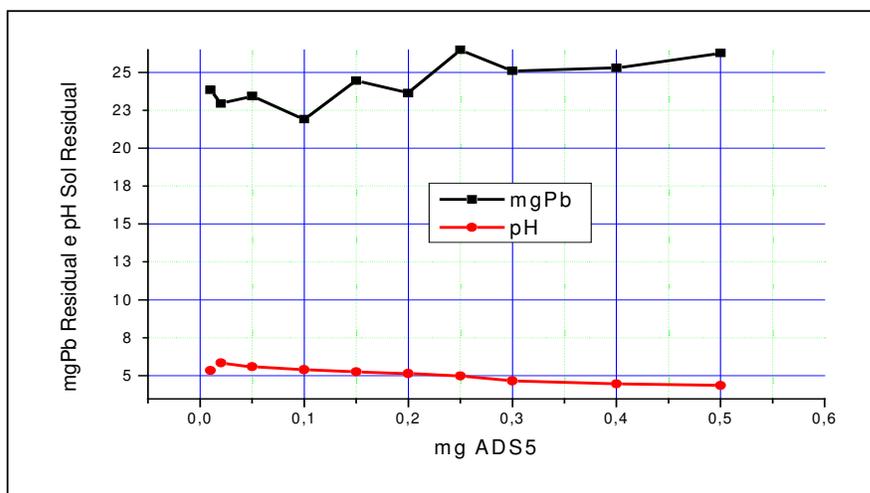


Figura 39- Variação do pH final da solução para ADS 5

5.3 ESTUDO CINÉTICO EM PH 2:

Com a finalidade de observar o comportamento da remoção de chumbo para os variados tempos de contatos e ADS(s), o mesmo procedimento foi utilizado, apenas alterando a solução para o valor inicial de $pH=2$. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 20:

Tempo Min.	ADS1		ADS2		ADS3		ADS4		ADS5	
	Conc. Residual mgPb/L	pH Final								
0	50,5	2	50,5	2	50,5	2	50,5	2	50,5	2
10	50	2	50	2,05	50,5	2,05	54,5	2,05	50	2,05
20	51	2	50,5	2,1	54,5	2,1	55	2,1	56	2
30	55	2	52,2	2	55	2,05	50,5	2	53	2
40	53	2	53	2	50	2,1	50,5	2,1	54,5	2
60	52,5	2	53,5	2,05	51,5	2,1	49,5	2,05	53	2
90	54	2	55	2	56,5	2,05	51	2,1	57,5	2

Tabela 20 - Variação do tempo de contato para solução com pH inicial próximo de 2

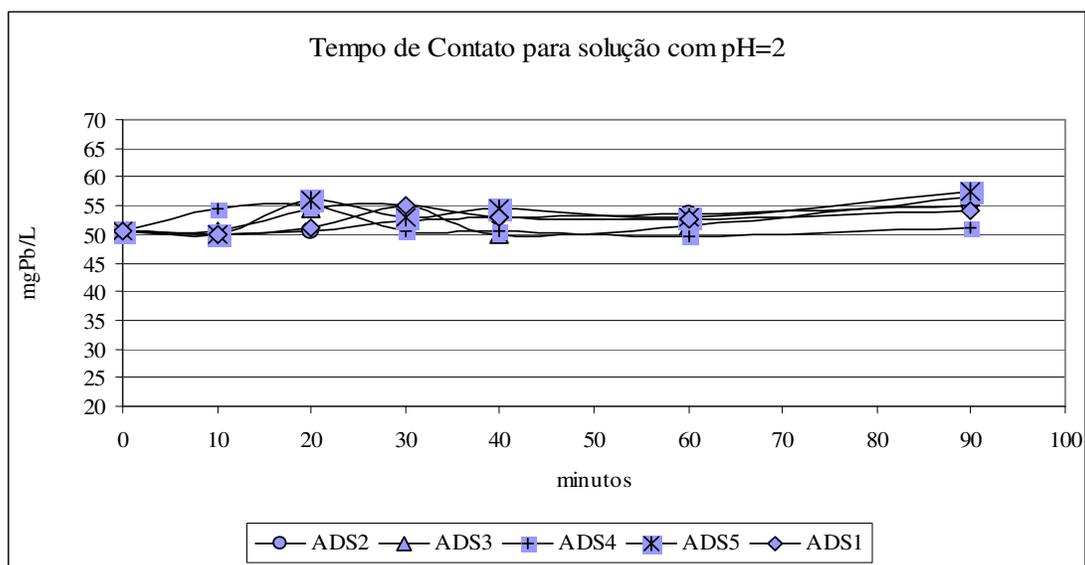


Figura 40 – Estudo cinético para pH 2

Para os valores obtidos verifica-se que o tempo de contato não alterou de forma significativa os resultados finais, sendo inadequado para esta aplicação, como se pode visualizar da figura 40..

5.4 CAPACIDADE DE REMOÇÃO DE CHUMBO PARA PH 2:

O mesmo procedimento descrito foi repetido para todos os adsorventes testados, onde a solução inicial foi corrigida para pH 2. Se quer saber a variação na capacidade de remoção de chumbo quando se trabalha com pH mais baixo de 5, próximo àquele que apresentam algumas indústrias, como por exemplo, fábricas de baterias, que possuem efluentes nesta faixa de pH.

Adotou-se um tempo de contato de 30 minutos, que é um tempo de contato médio dentre aqueles já testados, e se variou a massa dos adsorventes. Procurou-se observar se aumentando a massa dos ADS(s) há um aumento significativo do pH final da solução e se isto poderia representar variação na quantidade de Pb removida.

ADS	ADS 1		ADS2		ADS3		ADS4		ADS5	
(g)	mgPb/l	pH								
0	59	2,1	59	2,1	59	2,1	59	2,1	59	2,1
0,01	56,5	2,1	58,25	2,2	55,25	2,2	61,5	2,2	61	2,2
0,02	61,5	2,2	59,25	2,2	61	2,2	59,5	2,2	61	2,2
0,03	60	2,2	59,5	2,2	60	2,2	59,75	2,2	57,75	2,2
0,05	59,5	2,2	60	2,2	59	2,3	60,25	2,2	57,75	2,2
0,1	59,75	2,2	60,8	2,3	59,5	2,4	60,75	2,3	59,1	2,2
0,15	58,5	2,2	61	2,3	57,6	2,4	61,25	2,3	59,5	2,2
0,2	56	2,2	58,25	2,3	58,5	2,5	57,75	2,4	57,75	2,2
0,25	60	2,2	60	2,3	56,75	2,6	59,25	2,4	59,75	2,2
0,3	59,75	2,2	60,25	2,4	54,25	2,7	59,25	2,5	57,75	2,2
0,4	58,5	2,3	60	2,4	56,75	3	52,5	2,7	58	2,2
0,5	59	2,3	60,75	2,5	52,7	3,4	63	2,9	57,9	2,2

Tabela 21 - Variação da concentração de chumbo para pH próximo de 2

Comparando os dados obtidos da tabela 21, nota-se que pouco variou a concentração residual de chumbo. Sendo assim, não se prosseguiu com os modelos de adsorção propostos. Demonstra-se graficamente a variação da concentração final de Pb em função da massa de adsorvente utilizado na figura 41.

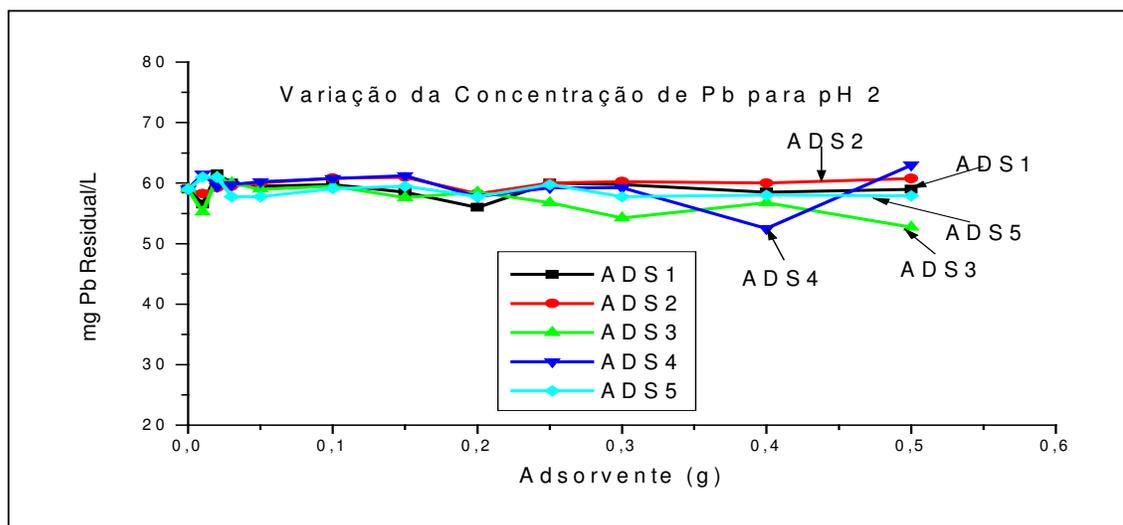


Figura 41 – Capacidade de Adsorção com pH 2

5.5 AVALIAÇÃO COMPARATIVA DAS DIFERENTES CONDIÇÕES DE PH

Nas figuras 42, 43 seguem dados comparativos da variação da concentração de chumbo residual das soluções tratadas com os ADS 1 e ADS 2 com massas variadas, partindo de solução com pH 5 , pH 2 e pH final mantido constante em 5. Observa-se a influência do pH sobre os valores finais de chumbo presentes nas soluções.

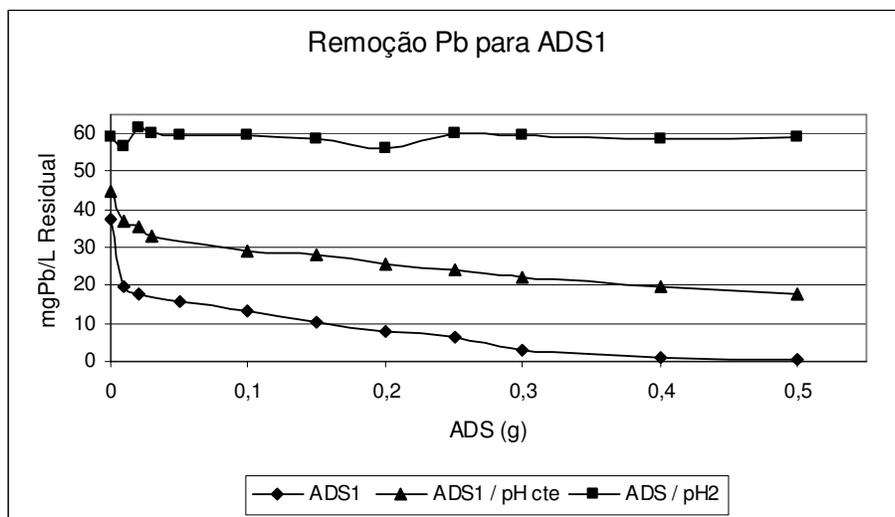


Figura 42 -Variação de remoção de chumbo em função do pH da solução para ADS1]

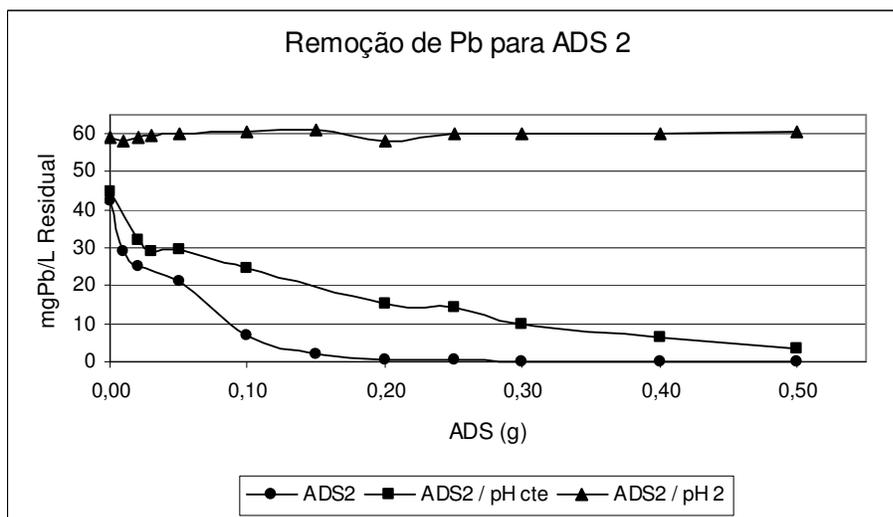


Figura 43 - Variação de remoção de chumbo em função do pH da solução para ADS2

Como se pode visualizar, para ADS1 e ADS2 houve a redução do teor de Pb, mesmo com pH final mantido constantemente em 5. Esta remoção acompanhou à remoção de chumbo com pH inicial de 5 e pH final variável. Já com pH 2, a variação da concentração de chumbo é

desprezível. Observa-se também que entre estes dois materiais, o ADS2 apresentou-se mais eficiente que o ADS1.

Na figura 43 demonstram-se as variações das concentrações residuais de chumbo para as soluções tratadas com os ADS 3, ADS 4 e ADS com massas variadas, partindo de solução com pH 5 e pH 2. Observa-se a influência do pH sobre os valores finais de chumbo presentes nas soluções.

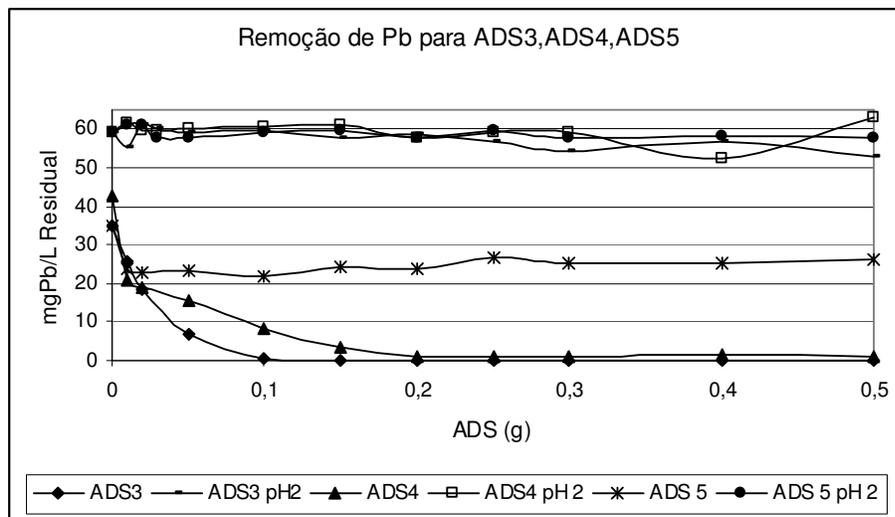


Figura 44 – Variação da remoção de chumbo em função do pH para ADS3, ADS4, ADS5

Para os outros materiais foram testadas apenas duas condições de pH (pH inicial 5 e para pH inicial 2). Observa-se que houve remoção do Pb quando testados em solução com pH inicial próximo de 5, mas a alteração da concentração quando a solução inicial apresentava pH próximo de 2 foi desprezível.

5.6 INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DO PH POR PRECIPITAÇÃO HIDRÓXIDA.

Com o objetivo de observar a influência da variação do pH da solução, realizaram-se testes em paralelo aos testes com os ADS(s) já mencionados. Preparou-se uma solução com pH inicial 2 conforme as anteriores e esta foi adicionada na quantidade de 200 mililitros em vários copos. A estes copos foi adicionada solução de hidróxido de sódio 0,5N, sob contínua agitação, com acompanhamento de medição de pH, até que atingisse o pH desejado. Esta solução foi filtrada em membrana de 0,45 micra e o teor de Pb foi analisado. O procedimento foi repetido para variados valores de pH, conforme demonstrado na tabela 22.

pH	2	3	4	5	5,5	6*	6,5*	7*	8*	9,5*
mgPb/L	35	34,5	34,4	34,7	34,75	30,69	28,95	2,42	0,32	<0,01

* Presença de precipitado branco

Tabela 22 - Variação da concentração de chumbo por adição de NaOH

Observa-se que quando o pH atingiu o valor de 6, ocorreu o início da formação de um precipitado branco, que permaneceu nas demais amostras subsequentes. Após filtração em membrana, o precipitado desapareceu. Para esta precipitação, pode-se atribuir à formação de hidróxido de chumbo, e que este material ficou retido na membrana de filtração. Para comparação com os materiais adsorventes utilizados, tem-se na tabela 23 a remoção percentual de cada material, correlacionado com o valor do pH final da solução, cuja variação no pH foi obtida por interferência do ADS correspondente.

ADS 1		ADS 2		ADS 3		ADS 4		ADS 5		Hidróxido de Sódio	
pH final	Rem %	pH final	Rem %								
5,0	0	5,0	0	5,2	0	5	0	5,3	0	2	0
5,9	47	6	31	6,2	26	6,1	51	5,3	32	3	1,4
5,8	52	6,1	41	6,0	48	6,1	55	5,8	34	4	1,7
5,9	58	6,4	50	6,0	81	6,2	64	5,6	33	5	0,9
5,9	65	6,4	83	7,1	99	6,4	80	5,4	37	5,5	0,7
6,0	73	7,4	95	8,3	100	6,7	92	5,3	30	6	12,3
6,1	79	8	99	8,9	100	7,6	98	5,1	32	6,5	17,3
6,5	83	8	99	9,2	100	8,4	97	5,0	24	7	93,1
6,6	92	8,1	100	9,5	100	8,8	97	4,7	28	8	99,1
7,0	97	8,6	100	9,7	100	9,3	97	4,5	28	9,5	100
7,4	99				100	9,5	97	4,4	25		

Tabela 23 - Percentual de remoção de chumbo comparando com o pH final da solução

Na figura 44 pode-se visualizar a variação do pH final e a correspondente porcentagem de remoção de chumbo da solução:

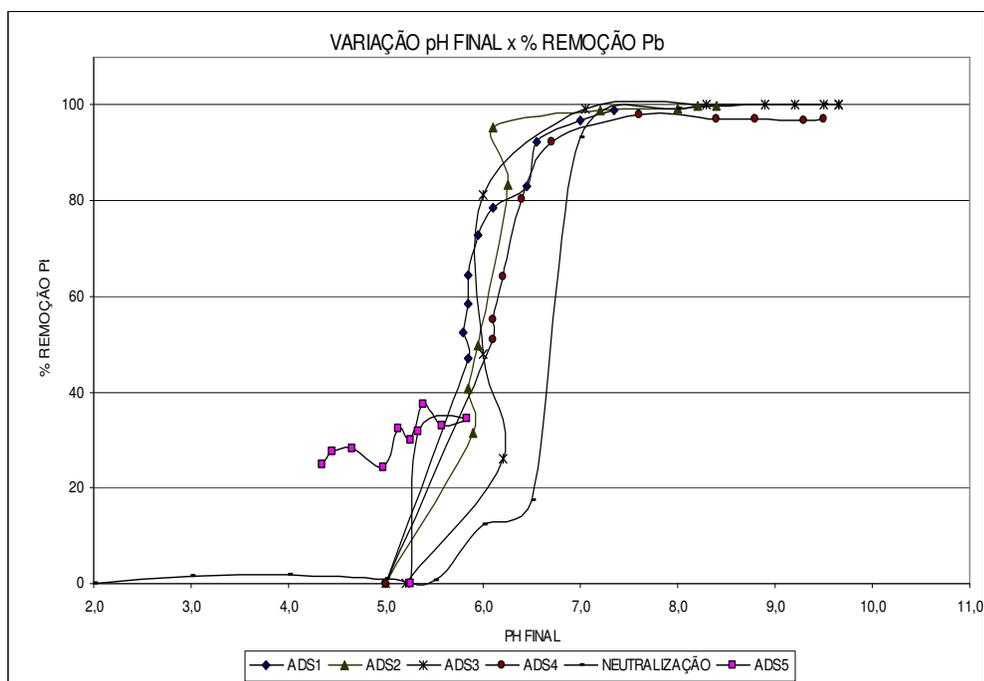


Figura 45 - Percentual de remoção de chumbo para os vários ADS(s) e a variação do pH

É importante observar que as remoções de chumbo pelos ADS(s) ocorrem de modo a acompanhar a curva de remoção de chumbo por precipitação hidróxida, mas com as curvas deslocadas para a esquerda. Isto leva a crer numa remoção por precipitação sobre a superfície dos adsorventes e também na solução, e que tal fenômeno pode não estar sendo observado devido à mistura com o próprio adsorvente. Este fato pode estar ocorrendo concomitantemente com a adsorção sobre a superfície dos materiais testados.

5.7 ANÁLISE DAS ISOTERMAS

Observa-se na tabela 24 os vários dados obtidos para os ADS(s) para os modelos de Freundlich e Langmuir.

MATERIAL	Modelo Freundlich				Modelo Langmuir			
	pH	k	1/n	R	a (mg/g)	b (L/mg)	R	R _L
ADS 1-Todos	5 a 7,35	14,74	0,645	0,7797	-	-	-	-
ADS 1-Parcial A	≤6	9.10 ⁻³	3,447	0,9484	-	-	-	-
ADS 1-Parcial B	≥6	17,71	0,22	0,9849	30,3	0,129	0,98873	0,17
ADS 1-PH CTE	≤6	2,31x10 ⁻³	3,5954	0,94161	-	-	-	-
ADS 2-Ptos 1 a 8	5 a 8,2	50,71	0,3233	0,9121	184,5	0,215	0,7997	0,0976
ADS 2-Ptos 3 a 8	≥6	49	0,2096	0,9965	86,5	1,38	0,9980	0,0167
ADS 2-Pos 1 a 3	≤6	0,00124	3,65	0,9945	-	-	-	-
ADS 2-PH CTE	≤6	4,31	0,808	0,8640	-	-	-	-
ADS 3	≥6	87,88	0,2079	0,9785	193,79	0,4232	0,988	0,063
ADS 4	≥6	30,75	0,7316	0,876	-	-	-	-
ADS 5	≤6	-	-	-	0,7196	-0,0445	0,82	-1,793

Tabela 24 – Resumo de isotermas para os ADS (s)

Nota-se que no valor de pH próximo a 6 ocorre mudança na isoterma, há uma inflexão, gerando dificuldades para a aceitação dos modelos propostos. Quando se avaliou o ADS 1 em relação a todos os pontos testados, o modelo de Freundlich não apresentou linearidade, já quando aplicado para valor de pH abaixo de 6, a correlação aumentou. Observa-se que o modelo de Langmuir não é aplicável para estas condições de teste, mas pelo exercício de aplicação apresentado, há indicação de que o modelo poderia vir a ser utilizado para valores de pH acima de 6. Recomenda-se estudos complementares de aplicabilidade dos modelos em relação a faixas de pH.

Para o ADS 2, realizando o mesmo exercício de aplicabilidade dos modelos, também se verificou inclinação do gráfico para valores próximo de 6, dificultando a observação, pois os valores de pH ficaram muito próximos nos primeiros pontos. O modelo de Freundlich se mostrou mais adequado para uma faixa ampla de pH enquanto Langmuir indica a possibilidade de utilização apenas para a faixa de pH alcalino, não podendo ser aplicado para as condições dos testes utilizados.

Para ADS 3 os dois modelos podem ser aplicados. Observa-se que o pH permaneceu acima de 6 em todos os pontos utilizados.

Para o ADS 4 o modelo de Freundlich apresentou baixa correlação, indicando que não é favorável a sua aplicação. O modelo de Langmuir também não deve ser aplicado.

Para ADS 5 nenhum dos modelos devem ser aplicados.

5.8 CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE ADS 1 PELO USO EM COLUNA

Conforme procedimento descrito em Metodologia (item 4.3) as medições foram realizadas e continuadas até que a análise de efluente da primeira coluna apresentasse resultado muito próximo da concentração de entrada, conforme dados apresentados na figura 46.

Para o cálculo da capacidade de adsorção utilizaram-se os dados obtidos com a primeira coluna. Plotou-se o volume de líquido passado pela coluna 1 nas abscissas e a correspondente concentração do efluente no eixo das ordenadas.

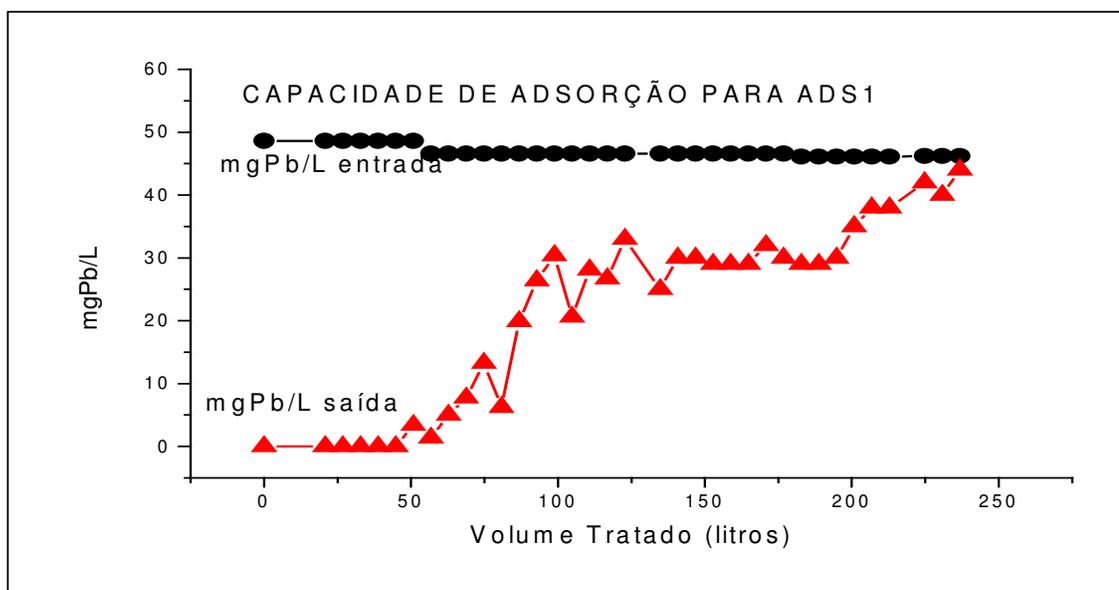


Figura 46 – Capacidade de adsorção em coluna para ADS1(Carvão Ativado de Babaçu).

Integrou-se a área entre as curvas de afluente e o ponto final de interesse, pela utilização do programa Origin 4.0 – Data Analysis and Technical Graphics (Stirling Technologies, Inc), para determinar a quantidade de constituinte adsorvido.

$$\text{Capacidade adsorvida para ADS1} = 6.447(\text{mg}) / 280,71\text{g} = \mathbf{22,97 \text{ mg Pb/g ADS1.}}$$

Dando seqüência ao teste para obtenção da zona de transferência de massa, a solução continuou a ser passada pelas 4 colunas em série, com fluxo descendente, medindo-se o volume percolado e fazendo-se coletas em intervalos de tempo à saída de cada coluna. A duração do teste foi prevista, disponibilizando 300 litros de solução de Pb. Finalizou-se o teste quando a primeira coluna apresentou sinal de saturação e o chumbo começou a ser detectado na última coluna até o valor aproximado de 90 % de remoção.

Observa-se que a amostragem somente foi considerada quando todo o líquido usado para a preparação da coluna tivesse sido removido. A passagem do líquido a ser testado foi iniciada até que se tivesse apenas este líquido nas colunas. Na medida em que o líquido entrava na coluna, o líquido que estava nela saía e era descartado, até que se tivesse apenas o líquido a ser testado passando pelas colunas.

Foram coletadas amostras à saída de cada coluna, em pequenos volumes, de modo a serem suficientes para a análise do chumbo, não excedendo 10 % do volume da coluna.

Quando o líquido que saiu da primeira coluna foi o líquido em teste, deu-se como iniciado o teste e se começou a monitorar a solução à saída de cada coluna nos intervalos de tempo determinados, repetindo o procedimento de descarte nas demais colunas, anotando a concentração de saída do efluente de cada coluna, até que o ponto de quebra do adsorvato (valor em que o primeiro adsorvato aparece no efluente) fosse determinado. A freqüência de amostragem foi adotada de hora em hora, de modo a não se perder o ponto de quebra de cada coluna.

Segue na Figura 47 desenho esquemático do equipamento utilizado para a realização dos testes em colunas seqüenciais.

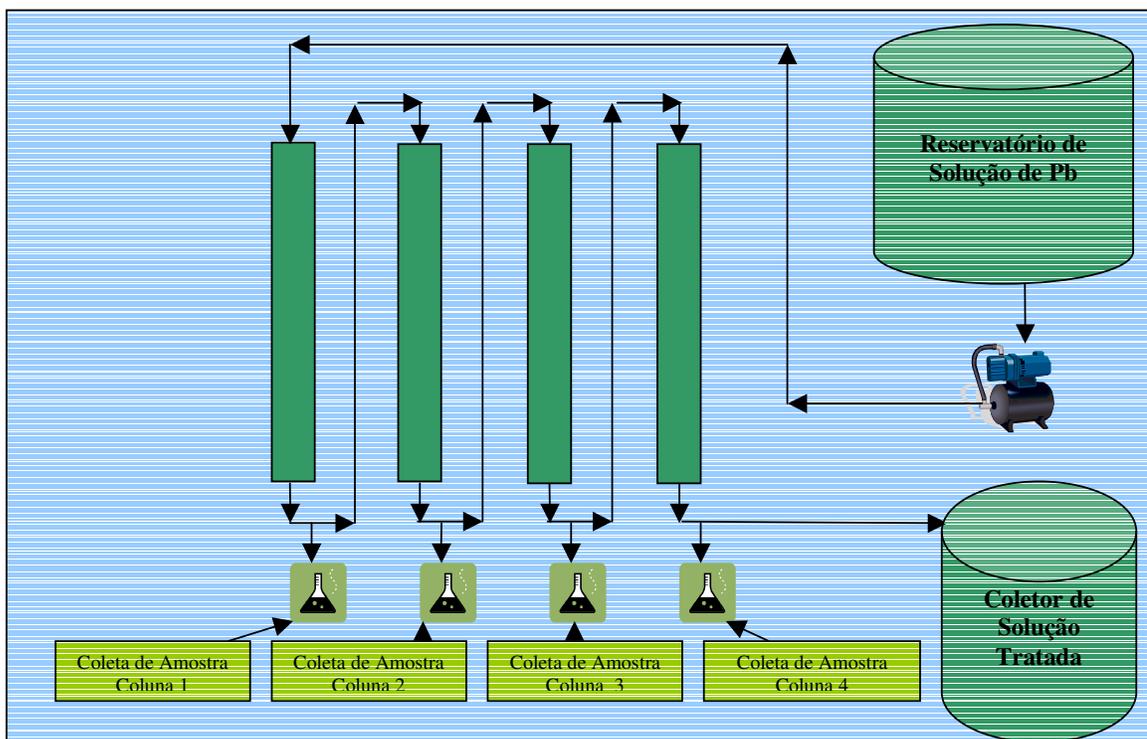


Figura 47- Montagem das colunas em série

As amostras foram coletadas sequencialmente no mesmo intervalo de tempo, em frascos de vidro, limpos e secos, desprezando-se os primeiros mililitros. Todas foram mantidas refrigeradas até o momento de análise de Pb, que foi feito por absorção atômica. Já o pH foi analisado imediatamente após a coleta.

A tabela 25 apresenta os dados obtidos:

VOLUME (L)	COLUNA 1			COLUNA 2			COLUNA 3			COLUNA 4		
	Mg/L Pb	%Pb	pH	mg/L Pb	%Pb	pH	mg/L Pb	%Pb	pH	mg/L Pb	%Pb	pH
0	46,6		5,2	46,6		5,2	46,6		5,2	46,6		5,2
20,8	0,0	0,0	9,7	0,0	0,0	9,6	0,0	0,0	9,6	0,0	0,0	9,6
26,8	0,0	0,0	9,8	0,0	0,0	9,7	0,0	0,0	9,6	0,0	0,0	9,5
32,8	0,0	0,0	9,1	0,0	0,0	10,0	0,0	0,0	10,0	0,0	0,0	9,7
38,8	0,0	0,0	8,9	0,0	0,0	10,1	0,0	0,0	10,2	0,0	0,0	10,0
44,8	0,0	0,0	8,5	0,0	0,0	10,0	0,0	0,0	10,1	0,0	0,0	10,0
50,8	3,4	7,3	7,0	0,0	0,0	8,6	0,0	0,0	9,5	0,0	0,0	9,6
56,8	1,4	2,9	6,9	0,0	0,0	9,0	0,0	0,0	9,2	0,0	0,0	8,8
62,8	5,0	10,7	6,9	0,0	0,0	9,2	0,0	0,0	9,7	0,0	0,0	9,5
68,8	7,8	16,6	7,0	0,0	0,0	9,5	0,2	0,3	9,7	0,0	0,0	9,4
74,8	13,3	28,4	7,0	0,0	0,0	9,4	0,0	0,0	9,2	0,0	0,0	9,5
80,8	6,3	13,4	7,7	0,0	0,0	9,5	0,0	0,0	9,2	0,0	0,0	9,5
86,8	19,9	42,7	7,8	0,0	0,0	9,5	0,0	0,0	9,3	0,0	0,0	9,5
92,8	26,4	56,7	6,2	0,8	1,6	7,0	0,0	0,0	9,1	0,0	0,0	9,5
98,8	30,4	65,2	6,1	5,8	12,3	6,2	0,0	0,0	8,8	0,0	0,0	9,2
104,8	20,6	44,2	6,7	0,5	1,0	6,7	0,0	0,0	8,2	0,0	0,0	8,8
110,8	28,1	60,3	6,1	1,1	2,3	6,4	0,0	0,0	7,9	0,0	0,0	8,6
116,8	26,7	57,3	6,0	5,5	11,8	6,4	0,0	0,0	8,2	0,0	0,0	8,6
122,8	33,0	70,8	6,1	9,2	19,6	6,4	0,0	0,0	8,2	0,0	0,0	8,5
134,8	25,0	53,6	5,3	5,3	11,4	5,7	0,0	0,0	6,8	0,1	0,2	8,2
140,8	30,0	64,4	5,6	10,3	22,2	6,0	0,0	0,0	6,7	0,1	0,2	8,9
146,8	30,0	64,4	5,0	12,7	27,3	5,5	0,0	0,0	6,4	0,1	0,2	9,4
152,8	29,0	62,2	5,0	15,2	32,6	5,8	0,0	0,0	6,3	0,0	0,0	9,1
158,8	29,0	62,2	6,7	18,8	40,4	6,7	0,1	0,2	7,1	0,0	0,0	9,1
164,8	29,0	62,2	6,5	19,7	42,3	6,7	0,4	0,9	7,0	0,0	0,0	9,3
170,8	32,0	68,7	6,2	21,2	45,5	6,0	0,2	0,5	6,3	0,0	0,0	9,0
176,8	30,0	64,4	5,9	22,0	47,2	6,1	0,7	1,4	6,2	0,0	0,0	8,8
182,8	29,0	62,2	5,4	16,5	35,4	5,6	2,2	4,7	5,9	0,2	0,3	7,4
188,8	29,0	62,2	5,8	17,0	36,5	6,1	3,5	7,5	6,4	0,0	0,0	7,3
194,8	30,0	64,4	5,8	18,9	40,6	6,0	4,0	8,6	6,3	0,0	0,0	6,7
200,8	35,0	75,1	5,8	21,8	46,9	6,0	5,0	10,7	6,3	0,7	1,4	6,8
206,8	38,0	81,5	5,7	23,3	50,0	6,0	4,2	9,1	6,3	1,2	2,5	6,7
212,8	38,0	81,5	5,5	24,3	52,1	6,0	3,7	7,9	6,2	0,9	2,0	6,7
224,8	42,0	90,1	5,9	20,0	42,9	6,1	11,3	24,3	6,3	1,5	3,3	6,6
230,8	40,0	85,8	6,0	21,7	46,6	6,2	12,5	26,8	6,2	1,8	3,8	6,7
236,8	44,0	94,4	6,0	25,2	54,1	6,2	14,0	30,0	6,3	4,1	8,8	6,6

Tabela 25- Dados obtidos para testes em colunas para ADS1.

Houve pequenas variações nos dados obtidos devido às eventuais paradas, e os resultados de cada coluna foram plotados em escala milimétrica, conforme demonstrado na figura 48, sendo a porcentagem de chumbo remanescente no efluente no eixo das ordenadas e o volume que passou pela coluna nas abscissas. Este procedimento foi repetido para cada coluna.

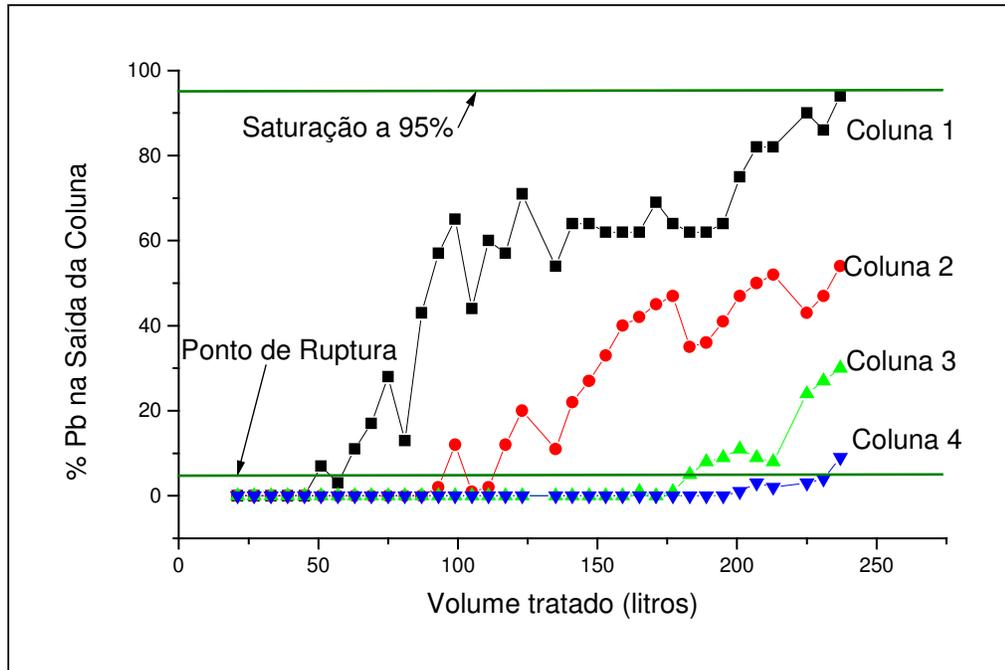


Figura 48 - Volume tratado pelas colunas 1 a 4

Considerou-se o ponto de ruptura para o valor aproximado de 95 % de remoção, ou com a concentração de saída de aproximadamente 5 % de Pb remanescente no efluente. O valor entre o ponto de ruptura e o ponto de saturação compreende a zona de transferência de massa (ZTM). Observando a dimensão da zona de transferência de massa, temos o CAG saturado no início dela, enquanto que o CAG no final desta está parcialmente adsorvido. É nesta área que a adsorção ocorre, sendo importante determinar o seu tamanho para que no projeto da coluna se possa aproveitar ao máximo a capacidade de adsorção. Conforme apresentado na revisão bibliográfica deste trabalho, tem-se:

$$H_{ZTM} = Z \cdot (V_E - V_B) / \{V_E - [0,5 \cdot (V_E - V_B)]\} \quad \text{(Equação 11)}$$

Sendo:

H_{ZTM} = comprimento da zona de transferência de massa, metro.

Z = comprimento da coluna de adsorção, metro.

V_E = volume percolado pela coluna até a saturação, L ou m^3 .

V_B = volume percolado pela coluna até o ponto de ruptura, L ou m^3 .

Calculando para os dados apresentados se obtém:

$$H_{ZTM} = 0,335 \cdot (237 - 55) / \{237 - [0,5 \cdot (237 - 55)]\}$$

$$H_{ZTM} = 0,42 \text{ m}$$

A partir dos dados da figura 48, determinou-se o volume tratado de cada coluna até o valor do ponto de ruptura. Dividiu-se a massa de ADS1 de cada coluna pelo volume do líquido tratado até este ponto, conforme demonstrado na tabela 26:

DADOS	Coluna 1	Coluna 2	Coluna 3	Coluna 4
Volume Tratado (L)	55	112	180	230
ADS1/Volume (g/L)	5,09	2,50	1,56	1,22
Altura de Leito (m)	0,335	0,670	1,005	1,340

Tabela 26 - Dados obtidos para curva de dosagem para ADS1

Com base nos dados calculados na tabela 26 para a curva de dosagem foi possível construir a figura 49, obtendo-se a curva de dosagem para o experimento.

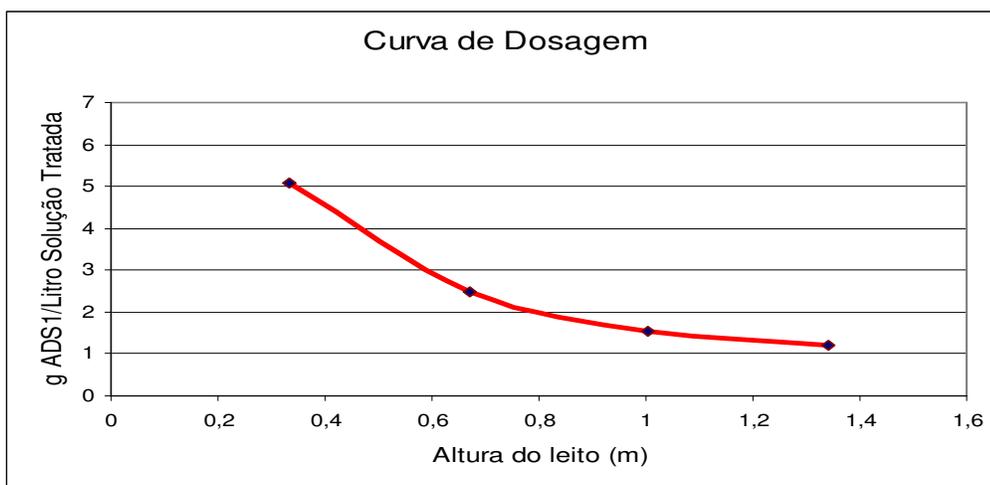


Figura 49 - Curva de dosagem para ADS1 (Carvão Ativado de Babaçu)

Observando-se os dados da coluna, que seria para uma coluna de um estágio, se pode sugerir um projeto em escala maior de duas colunas em série com profundidade de leito de 1,10 m, pois a primeira coluna ficará mais saturada enquanto a segunda coluna receberá o líquido previamente tratado pela primeira. Na verdade, o projetista poderá aliar as variadas alternativas de ordem prática e os dados obtidos para a carga da coluna. Todavia, a velocidade linear deve ser observada para as condições dos testes realizados. Se a velocidade for menor, a ZTM será mais curta e ao contrário, se a velocidade for maior a ZTM também será maior, podendo extrapolar a profundidade da coluna. Como recomendação, a velocidade linear não deve ultrapassar 15 % do valor testado.

5.9 UTILIZAÇÃO DE ADS2, ADS3 E ADS4 EM EFLUENTE DE FÁBRICA DE BATERIAS.

Em um estudo de caso, no tratamento de efluentes de uma fábrica que produz baterias avaliou-se a possibilidade de utilização dos materiais ADS2, ADS3 e ADS4, por serem materiais pulverizados e possíveis de aplicar no sistema de tratamento de efluente, já existente naquela unidade. Para isto analisou-se o sistema de tratamento usado pela fábrica, para identificar a melhor forma e local para aplicar os materiais.

Na fábrica existem diversos pontos de geração de efluentes contaminados com chumbo, além de outros metais tais como cobre e zinco. Podem-se relacionar as fontes geradoras do seguinte modo:

- Área de preparação das cargas e serra das baterias
- Linha de montagem e sistema de lavagem das baterias
- Laboratório
- Limpeza dos setores envolvidos
- Vestiários (chuveiros e pias)
- Águas pluviais contaminadas.

O sistema de tratamento existente para os efluentes já reunidos tem a finalidade principal de remover o chumbo, e compreende as seguintes fases:

1. Medidor de vazão de entrada - tem por finalidade medir a vazão dos efluentes reunidos. Observa-se que as diversas fontes já foram previamente tratadas, com retenção de sólidos grosseiros, caixa de separação de óleo, à medida que necessário.
2. Equalização - A equalização tem a finalidade de uniformizar a vazão e as características físico-químicas dos efluentes pela mistura destes. Há um tanque contendo um sistema de agitação. O sistema terá que garantir a mistura dos efluentes e evitar a decantação de sólidos.
3. Coagulação - Um tanque com sistema eficiente de agitação recebe os efluentes já equalizados. O pH está com valores inferiores a 2. Adiciona-se cloreto férrico para promover a coagulação dos efluentes, sendo utilizado testes tipo *jar-test* para determinar a dosagem ótima a ser aplicada .
4. Primeira correção de pH - A correção do pH para o valor de 3,5-4,0 é feita com soda cáustica a 50 %. O consumo desta solução será de aproximadamente 2,5 litro por m³ de efluente tratado.
5. Segunda correção do pH - Para o segundo ajuste de pH usa-se solução de Ca(OH)₂ a 10 % para elevar o pH para 9 (pH de floculação). O consumo desta solução de cal é de aproximadamente 2,5 litro por m³ de efluente.
6. Floculação - Para promover a floculação se utiliza polieletrólito aniônico. O consumo normalmente fica entre 80-120 mL de solução a 0,025% para cada m³ de efluente tratado. Este é adicionado e mantido em mistura no tanque por meio de agitação lenta. O bom crescimento dos flocos garante a boa decantação na etapa seguinte.
7. Decantador primário - O decantador proporciona a decantação dos sólidos e a clarificação do efluente A taxa de sólidos (kg/m²/d) e o tempo de residência são adequados para o espessamento do lodo e a boa formação do floco. O lodo formado é descartado para o tanque de retenção de lodo e o efluente clarificado para o tanque de ajuste final de pH.
8. Ajuste final do pH - Caso necessário se pode ajustar o pH final para o padrão de lançamento utilizando ácido sulfúrico, por exemplo. Nesta etapa se prevê não mais que 150 mililitros de ácido sulfúrico a 98% por m³ de efluente. Um tanque com agitação atende esta necessidade. O efluente clarificado e com pH adequado pode ser encaminhado para o medidor de vazão e descarte final.

9. Armazenagem do lodo – o lodo procedente do decantador fica armazenado até ser encaminhado para desaguamento.

10. Desaguamento do lodo – O desaguamento do lodo pode ser feito através de centrífuga ou filtro prensa. A água rejeitada é remetida para o tanque de equalização e o lodo para disposição final. A quantidade de lodo formada é de aproximadamente 10 litros de lodo desaguado (30 a 40 % de sólidos) por m³ de efluente tratado.

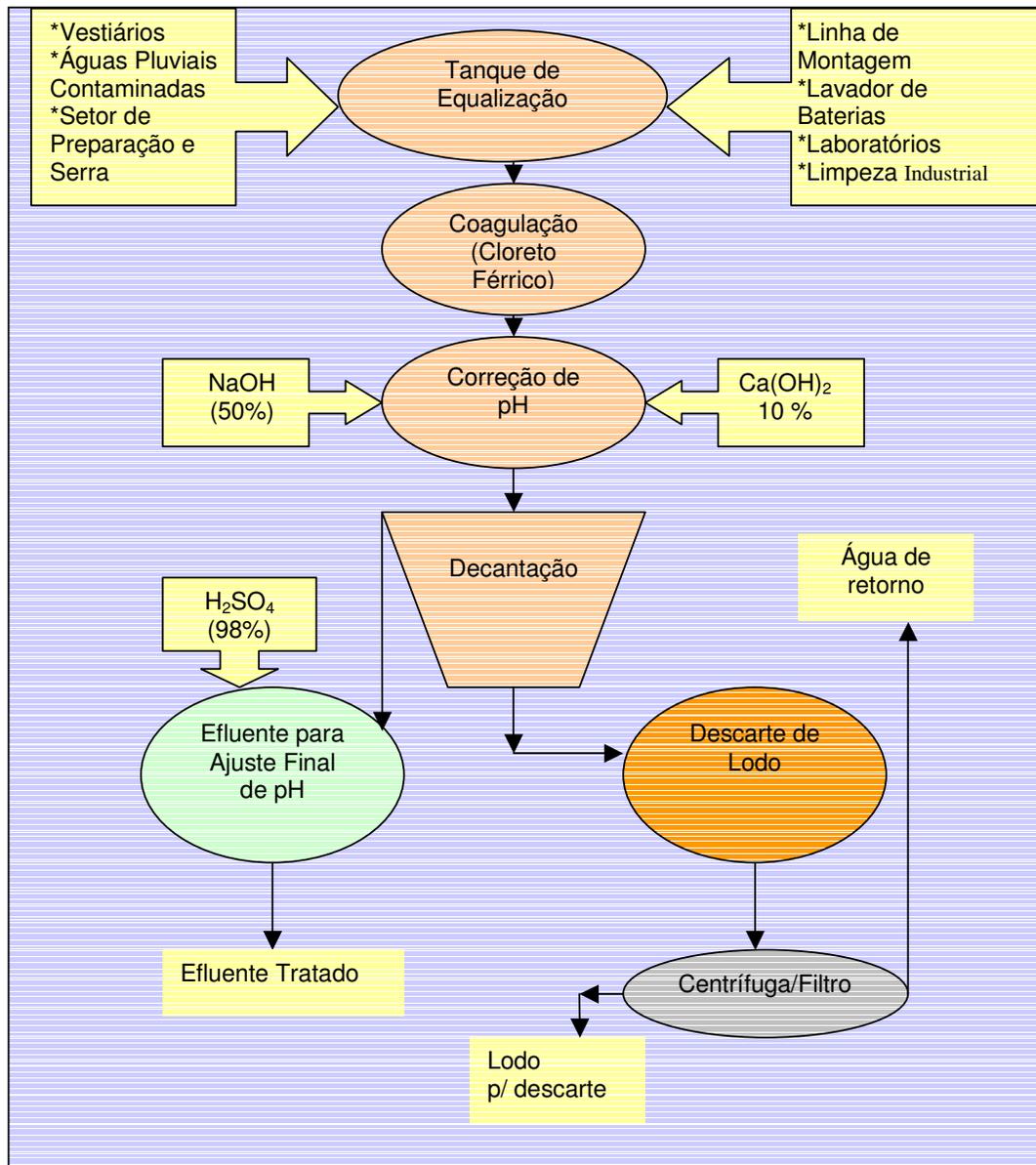


Figura 50 - Fluxograma do tratamento de efluentes de uma fábrica de baterias

Com este tratamento obtém-se a redução dos teores de chumbo que eram de ordem de 10 – 20 mg/Litro para valores abaixo de 0,50 mg/Litro. Além do chumbo outros parâmetros também são reduzidos, como por exemplo, DQO e outros metais como cobre e Zinco.

Definiu-se por testar os materiais utilizando-os moídos até 95% passante por malha 325 mesh e secos previamente em estufa a 145-155 °C por 2 horas, conforme testes já realizados com solução sintética de chumbo. A solução utilizada foi retirada da saída do tanque de equalização e foi denominada de **Solução de Tratamento 1**. A solução de Tratamento 1 possui pH próximo de 2 e necessita ter seu pH corrigido para pH próximo de 5. Para esta correção se utilizou soda a 50%. Após a solução ter seu pH corrigido passou a ser denominada de **Solução de Tratamento 2**

Seguem na tabela 27 as características destas soluções utilizadas.

Parâmetro	Solução de Tratamento 1	Solução de Tratamento 2
pH	1,07	5,45
Pb (mg/L)	17,48	7,50
Cu (mg/L)	1,37	1,02
Zn (mg/L)	1,57	1,54

Tabela 27 - Características das soluções do efluente da fábrica de baterias

Para a realização dos ensaios, utilizou-se o procedimento adotado nos testes em banho finito para os ADS(s) com solução sintética de nitrato de chumbo, nos ensaios de isotermas. Em copo de Becker adicionaram-se massas variadas de cada ADS e se deixou em contato por 30 minutos com 200 mililitros da **Solução de Tratamento 2**. As amostras foram filtradas em papel de filtro qualitativo comum e os filtrados foram coletados e analisados.

Os resultados obtidos com ADS2 (carvão ativado de madeira) seguem na tabela 28 e pode-se visualizar a remoção na figura 51:

ADS2 (g)	Concentração Residual -mgPb/ L	Concentração Residual mgCu/L	Concentração Residual mgZn/L
0	7,5	1,72	1,84
0,02	5,5	0,81	1,58
0,05	4,34	0,64	1,54
0,1	3,79	0,58	1,57
0,15	2,81	0,43	1,55
0,2	1,63	0,22	0,87

Tabela 28 - Efluente de uma fábrica de baterias tratado com ADS2

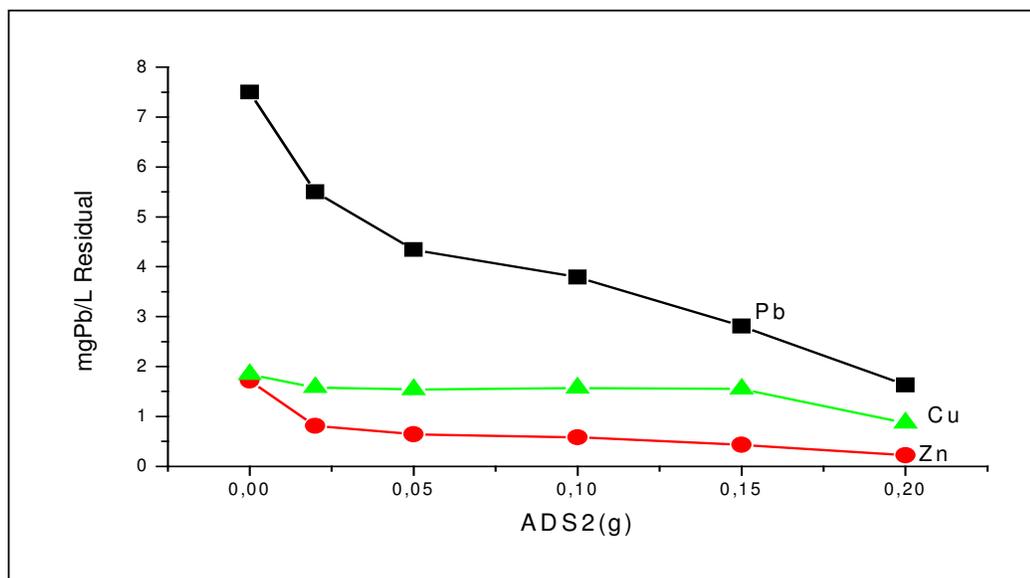


Figura 51 - Remoção de Pb, Cu e Zn de efluente usando ADS2.

O mesmo procedimento foi realizado para o ADS3 (resíduo de processo de ativação de carvão) e se conseguiram os resultados da tabela 29, visualizados também através da figura 52:

ADS3 (g)	Concentração Residual - mgPb/ L	Concentração Residual - mgCu/L	Concentração Residual - mgZn/L
0	7,5	1,72	1,84
0,02	6,97	0,93	1,83
0,05	4,98	0,58	1,71
0,1	3,25	0,38	1,69
0,15	1,28	0,16	1,58
0,2	0,73	0,13	1,53

Tabela 29 - Efluente de uma fábrica de baterias tratado com ADS3

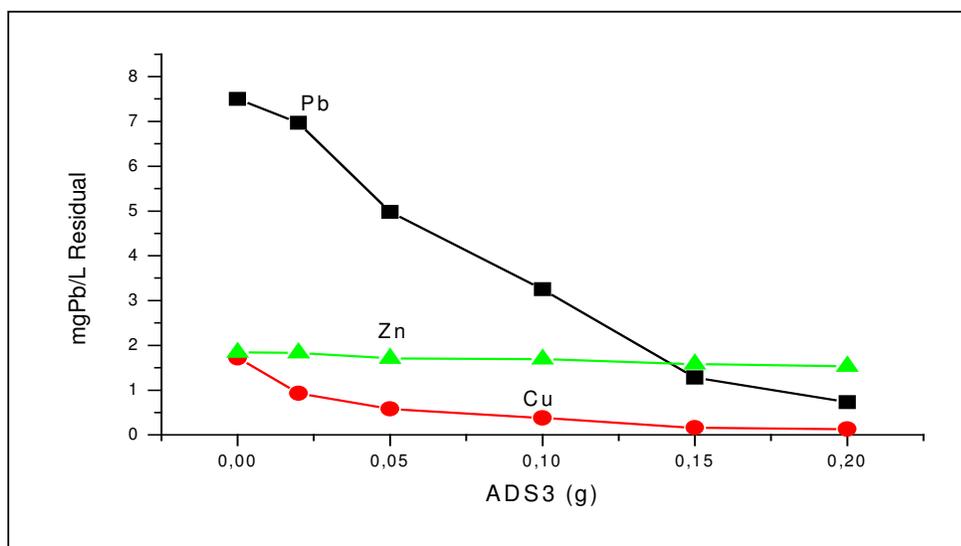


Figura 52 - Remoção de Pb, Cu e Zn de efluente usando ADS3

Do mesmo modo se seguiram os testes para o material ADS4 (resíduo de caldeira), obtendo-se os resultados da tabela 30 e visualizados na figura 53:

ADS4 (g)	Concentração Residual -mgPb/ L	Concentração Residual mgCu/L	Concentração Residual mgZn/L
0	7,5	1,72	1,84
0,02	6,48	0,87	1,78
0,05	4,73	0,69	1,64
0,1	2,1	0,35	1,61
0,15	1,5	0,32	1,59
0,2	0,99	0,27	1,52

Tabela 30 - Efluente de uma fábrica de baterias tratado com ADS4

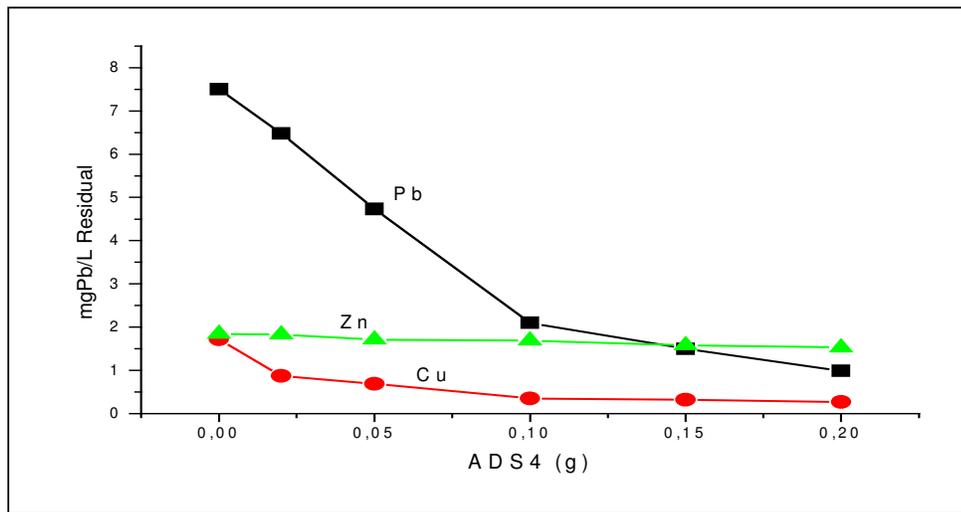


Figura 53 - Remoção de Pb, Cu e Zn de efluente usando ADS4.

Comparando-se os materiais testados em relação ao Pb, observa-se que os três materiais apresentaram remoção para o metal, como se pode observar na tabela 31 e figura 54:

(g)	ADS2 Concentração Residual -mgPb/ L	ADS3 Concentração Residual -mgPb/ L	ADS4 Concentração Residual -mgPb/ L
0	7,5	7,5	7,5
0,02	5,5	6,97	6,48
0,05	4,34	4,98	4,73
0,1	3,79	3,25	2,1
0,15	2,81	1,28	1,5
0,2	1,63	0,73	0,99

Tabela 31 - Remoção comparativa de Pb do efluente tratado com ADS2, ADS3, ADS4

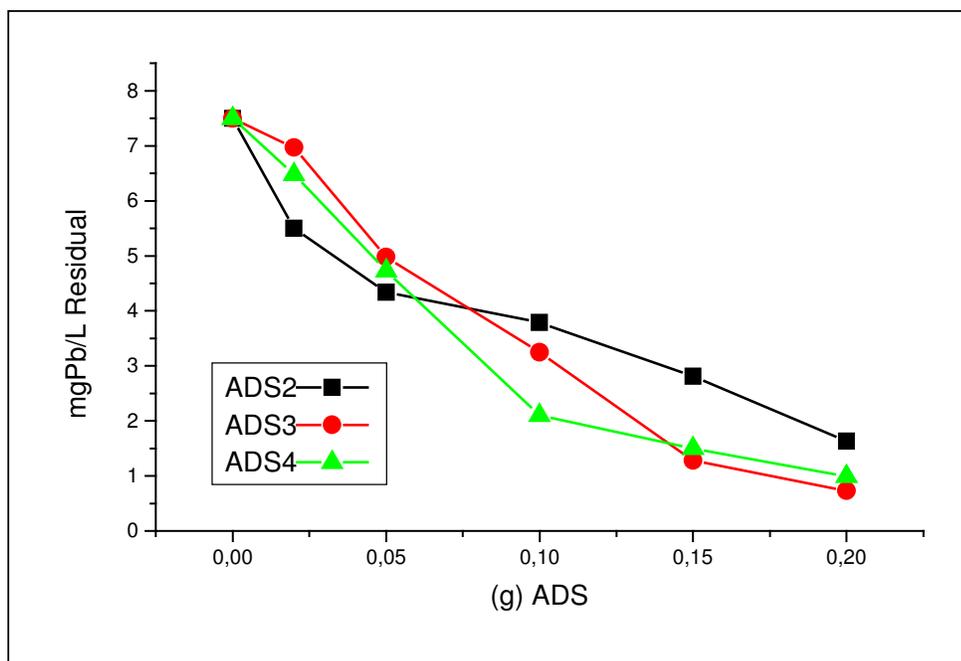


Figura 54 - Remoção de Pb para ADS2,ADS3 e ADS4.

O valor do pH é importante também como parâmetro de lançamento para o efluente. Sendo assim, avaliaram-se os valores de pH após o tratamento da solução com cada ADS e os resultados são apresentados na tabela 32:

Massa (g)	ADS 2-pH Final	ADS 3-pH Final	ADS 4-pH Final
0	5,45	5,45	5,45
0,02	5,65	5,97	5,86
0,05	5,94	6,15	6,00
0,1	6,09	6,47	6,61
0,15	6,31	6,94	6,81
0,2	6,59	7,32	7,16

Tabela 32 - Variação do pH do efluente tratado com ADS2,ADS3,ADS4

Pode-se visualizar pelo gráfico apresentado na figura 55 que o ADS2 apresentou menor variação de pH quando aumentada a massa deste material e todos os materiais testados apresentaram valores dentro da faixa permitida para lançamento (pH= 5 a 9) para a solução tratada:

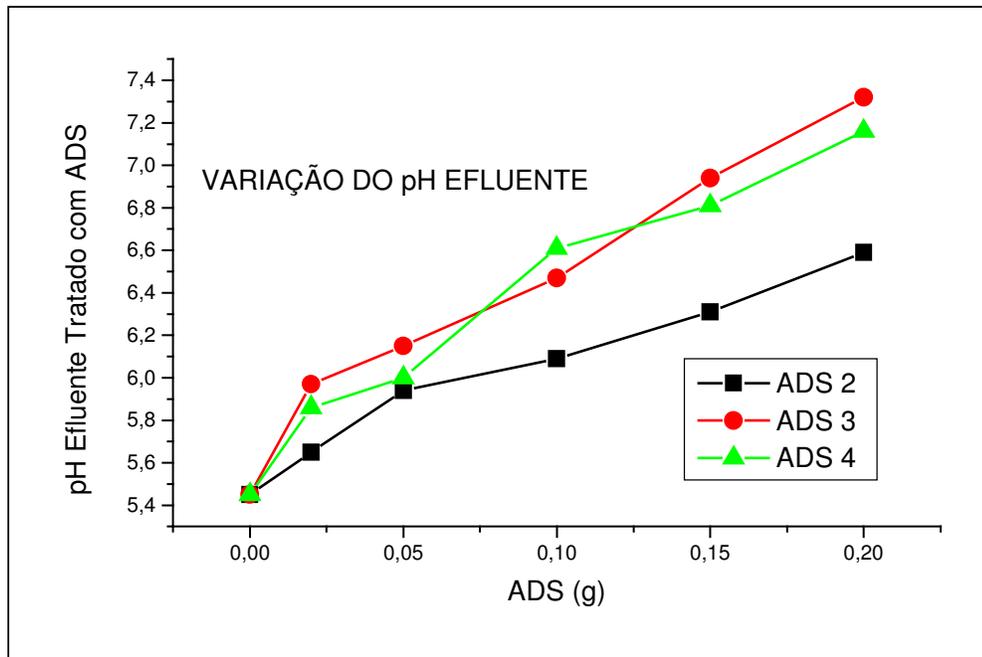


Figura 55 - Variação do pH efluente pelo uso de ADS2, ADS3 e ADS4

Considerando-se os limites de lançamento para o efluente desta empresa, todos os três materiais testados apresentaram valores abaixo do limite para cobre (Valor Máximo Permitido = 1 mg/L) e para Zinco (Valor Máximo Permitido = 5 mg/L). O Zinco já se apresenta abaixo do valor máximo permitido, não sendo um problema para a empresa. Já o Pb é o composto mais crítico, pois é o que se apresenta em maior quantidade e necessita do menor valor para o seu lançamento (Valor Máximo Permitido = 0,5 mg/L). Sendo assim, dos três materiais o que mais se aproximou do valor de lançamento para o Pb foi o ADS3, seguido pelo ADS4 e ADS2.

Comparativamente entre as remoções de Pb, Cu e Zn, observa-se que o Pb foi o que apresentou maior remoção para todos os materiais testados, sendo seguido pelo Cu e posteriormente pelo Zn. Observa-se a preferência de adsorção por assim dizer: $Pb > Cu > Zn$.

Realizando-se a análise econômica para o uso dos materiais testados frente ao atual sistema de tratamento, objetivando a remoção de Pb, os resultados estão apresentados nas tabelas 34 e 35:

Gastos com o sistema atual, sob o ponto de vista de produtos utilizados:

Produtos	Quantidades L/m ³ de efluente	R\$/m ³ de efluente
FeCl ₃ (0,05%)	50	0,065
NaOH (50%)	2,5	2,30
Ca (OH) ₂ 10 %	2,5	0,144
Polieletrólito aniônico (0,025%)	0,08 – 0,12	0,001
H ₂ SO ₄ (98%)	0,150	0,078
Lodo Formado (% Sólidos 30 a 40) *	10	4,50 *
Total		7,10

* Considerando R\$450/m³ para disposição em aterro classe 1

Tabela 33 - Gastos com produtos para sistema de tratamento convencional.

Gastos usando ADS3 sob o ponto de vista de produtos utilizados:

Produtos	Quantidades L/m ³ de efluente	R\$/m ³ de efluente
NaOH (50%) litro/m ³	2,6	2,36
ADS 3 (kg/m ³)	2,5	2,50
Resíduo Formado (com % Sólidos 30 a 40) * litro/m ³	5	2,25 *
Total		7,11

* Considerando R\$450/m³ para disposição em aterro classe 1

Tabela 34 - Gastos com produtos para sistema de tratamento com ADS

Já sob o ponto de vista de equipamentos, seria possível ter um sistema simplificado, com a redução de 2 tanques e um decantador.

Logicamente este sistema somente é possível de ser adotado se outros parâmetros não avaliados neste trabalho não comprometerem a qualidade do efluente final. Na verdade o

presente estudo serve como indicador positivo da possibilidade de se usar materiais alternativos no tratamento de efluentes, como complemento de tratamentos tradicionais.

6. CONCLUSÕES

Os materiais ADS1, ADS2, ADS3 e ADS4 removeram Pb da solução aquosa de nitrato de chumbo sintética, com pH inicial próximo de 5. Entretanto em solução com pH inicial próximo de 2 não ocorreram variações significativas nas concentrações de Pb.

Observou-se forte influência do pH no resultado de remoção para estes materiais testados, e quando há acréscimo do pH final da solução devido à influencia do ADS utilizado, a remoção é intensificada a pH com valores superiores a 6.

A remoção do Pb pelos materiais testados ocorre por adsorção sobre as superfícies dos adsorventes, e a precipitação hidróxida a pH próximo de 6 interfere na aplicação dos modelos de Freundlich e Langmuir. Estes modelos podem ser utilizados para predizer a remoção de Pb, contudo, apresentam condições restritivas de uso para cada adsorvente testado.

Os adsorventes que apresentaram melhores resultados na remoção de Pb em testes de banho finito foram o ADS3 (resíduo de fabricação de carvão ativado) seguido por ADS2 (carvão ativado de madeira) e ADS4 (resíduo de processo de queima em caldeira). Em ordem de remoção teríamos $ADS3 > ADS2 > ADS4 > ADS1$.

Os materiais ADS3 e ADS4 são advindos de sobras de processos, sendo assim apresentam-se como uma promissora aplicação na remoção de chumbo em tratamento de efluentes que apresentam este metal.

O material ADS5 (carvão ativado granulado com superfície modificada) adsorvente não se mostrou eficiente na remoção de chumbo para as faixas de pH 5 ou 2, mesmo com tempo de contato variado.

Nos testes em coluna o ADS1 (carvão ativado granulado de babaçu) mostrou-se eficiente na remoção de Pb residual, podendo ser utilizado para esta finalidade, tendo

apresentado capacidade de remoção de 22,97 mgPb/gADS1, com velocidade de passagem de $6,29\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$.

Para o estudo de caso de efluente de fábrica de baterias os materiais testados ADS2, ADS3 e ADS4 apresentaram eficiência na remoção de Pb, bem como de Cu e Zn. A remoção de Pb foi maior em relação aos outros metais testados (Cu e Zn) apresentando preferência para este metal. O estudo revela que é possível utilizar estes materiais no tratamento de efluentes, como complemento de tratamentos tradicionais.

7. RECOMENDAÇÕES PARA PRÓXIMOS ESTUDOS

Na seqüência de estudos, recomenda-se realizar provas em coluna para o material ADS1 utilizando variação da velocidade linear e concentrações diferentes daquela testada. Também são sugeridos estudos de regeneração do carvão ativado para maior aproveitamento do material.

Recomendam-se estudos com relação à aplicabilidade dos modelos em função da faixa de pH da solução e a investigação de um fator de precipitação que influencia a adsorção de Pb para a faixa de pH a valores próximos de 6.

Para o estudo de caso do efluente da fábrica de baterias, recomenda-se avaliar outros parâmetros também exigidos para os padrões de lançamento, bem como para valores variados de pH, numa faixa mais ampla de massas de ADS(s).

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Adeyinka A.; Hu,Liang; Greer, Tina - Removal of Metal ions from wastewater School of Engineering and Technology, Hampton University, Hampton, VA 23668, 1998.- www.netl.doe.gov/publications– (pesquisado em 12/07/2006).
2. Aguiar, Mônica Regina Marques Palermo de; Novaes, Amanda Cardoso; Guarino,Alcides Wagner Serpa – Química Nova- Volume 25 No 6b – São Paulo – Novembro/Dezembro 2002.
3. Associação em Áreas de Assentamento no Estado do Maranhão – ASSEMA – Pesquisado em 20/03/2007 - <http://www.assema.org.br/geral.php?id=Coco%20babaçu>
4. ASTM 3802-79(1983) Ball Pan Hardness of Activated Carbon – 1987 Annual Book of ASTM Standards.
5. ASTM D 3860 – 79 – Adsorptive Capacity of Carbon by Isotherm Technique -1987 Annual Book of ASTM Standards.
6. ASTM D 3922 –80 – Standard Practice for Determining Operating Performance of Granular Activated Carbon
7. ASTM D 4607-86-Iodine Number of Activated Carbon-1987 Annual Book of ASTM Standards.
8. ASTM D2854-83- Apparent Density of Activated Carbon –1987 Annual Book of ASTM Standards
9. ASTM D2862-82 -Particle Size Distribution of Granular Activated Carbon -1987 Annual Book of ASTM Standards.
10. ASTM D2866-83- Total Ashes Content of Activated Carbon -1987 Annual Book of ASTM Standards.
11. AWWA B600-90- Particle Size of Powdered Activated Carbon
12. Bansal, Roop Chand; Goyal, Megnakshi – Activated Carbon Adsorption. Taylor e Francis Group – Boca Raton-Flórida – USA-2005.
13. Baup, S.; Jaffre C.; Wolbert D. and Laplanche A. – Adsorption of Pesticides onto Activated Carbon: Determination of Surface Diffusivities Using Simple Batch Experiments – Adsorption 6,219-228,2000.
14. Bhattacharjee, S; Chakrabarty, S; Maity, S; Kar, P; Thakur, Bhattacharyya, G; - Removal of lead from contaminated water bodies using sea nodule as an adsorbent, Water Research 37 3954-3966,2003.

15. Budinova, T. K.; Gergova, K. M.; Petrov, N. V. e Minkova, V. N. – Removal of metal ions from aqueous solution by activated carbons obtained from different raw materials, *Chemical Tech. Biotechnology*. 60- 177-182, 1994.
16. Bulletin of The World Health Organization, 2000, 78 (9) , 2000 e Health Latin America , 05 de Outubro de 2000
17. Campanilli, Maura - Jornal Estadão –Assembléia Discute contaminação por chumbo no Vale da Ribeira - 07/12/2005.
18. Campos , André - Repórter Brasil Agencia de Notícias - 03/04/2006.
<http://www.reporterbrasil.com.br/exibe.php?id=521> -- Pesquisado em 20/03/2007.
19. Carvalho, Fernando e colaboradores – Chumbo no sangue de crianças e passivo ambiental de uma fundição de chumbo no Brasil – Ver Panam Salud Publica/Pan Am J Public Health, 13 (1), 2003.
20. Cheremisinoff, Nicholas P.; Cheremisinoff, Paul N. – Process and Pollution Control Equipment – PTR Prentice Hall, Inc, New Jersey, 1993.
21. Cheremisinoff,P.N. e Habib,Y.H. – Water Sew. Works, Aug.1972.
22. Coelho, C.F.; Souza,V.P;Nascimento,M. – Adsorção de Metais Pesados em Zeólitas Sintetizada a parti de tratamento alcalino hidrotérmico de cinza de carvão – XIII Jornada de Iniciação Científica CETEM -2005.
23. Corapcioglu, MD. e Huang, C.P., *Water Res.*, 21, 1031, 1987. **apud** Bansal, Roop Chand; Goyal, Megnakshi – Activated Carbon Adsorption. Cap 6 Taylor e Francis Group – Boca Raton-Flórida – USA, 2005.
24. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA. Departamento de Difusão de Tecnologia. Babaçu, Programa Nacional de Pesquisa. Brasília: 1984. 89 p.
25. EPA **Environmental Protection Agency** NLIC Inquiry Joanna,NLIC Information Specialist: Monday, May 16, 2005 4:01 PM.
26. Erskine D.B.; Schuliger W. G. - Activated Carbon Processes for Liquids –Chemical Enginnering Process (vol 67, No 11) November 1971
27. Ferro-Garcia, M.A., Rivera-UltniIa, 3 and Bautista-Toledo, 1, *Carbon*, 28, 543, 1990.
• **apud** Bansal, Roop Chand; Goyal, Megnakshi – Activated Carbon Adsorption. Cap 6 - Taylor e Francis Group – Boca Raton-Flórida – USA, 2005.
28. Figueiredo, Bernardino; Contaminação Ambiental e humana por chumbo no Vale do Ribeira (SP-PR)- Ciência , 10/11/2005-<http://www.comciencia.br> .
29. Goel, Jyotsna; Kadirvell K.; Garg V. K.; Meena, A.; Chopra, R.; Chauhan, D.; Rawat, A.; Kumar, S.; Mishra, G. K.; Raiagopal, C. – A pilot scale evaluation for adsorptive

- removal of lead (II) using treated granular activated carbon – Environmental Technology, Vol. 26, pp 489-499 .2005.
30. Goel, Jyotsna; Krishna Kadirvelu; Chitra Rajagopal; Vinod Kumar Garg – Removal of lead (II) by adsorption using treated granular activated carbon: Batch and column studies – Journal of Hazardous Materials, B 125, 211-220, 2005.
 31. Hassler, Jon W. -Purification with Activated Carbon –Chemical Publishing Co, New York, NY, 1974.
 32. Humphrey, J.; Keller, G.E.II – Separation Process Technology, Mc Graw Hill, 1997.
 33. Informativos Técnicos: Indústrias Químicas Carbomafra S/A, 1990.
 34. John, Liana - Jornal Estado de São Paulo, 07/12/05-UNICAMP identifica metais pesados na água da chuva.
 35. Krishnan, Anoop K; Sheela, A; Anirudhan, T.S. – Kinetic and equilibrium modeling of liquid-phase adsorption of lead and lead chelates on activated carbons, Journal of Chemical Technology and Biotechnology 78:642-653,2003.
 36. Machida, Motoi; Aikawa, Masami; Tatsumoto, Hideki; – Prediction of simultaneous adsorption of Cu(II) and Pb (II) onto activated carbon by conventional Langmuir type equations , Journal of Hazardous Materials B 120 271-275,2005.
 37. Mavropoulos, Elena -A hidroxiapatita como absorvedor de metais - Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública, Dissertação apresentada com vistas à obtenção do Título de Mestre. Orientador: Josino Costa Moreira, Janeiro de 1999.
 38. Mazoni ,Patrícia e Min, Raul - Jornal de Brasília, em 08 de julho de 2002
 39. Minamisawa, Mayumi; Minamisava, Hiroaki; Yoshida, Shoichiro and Takai, Nobuhari – Adsorption Behavior of Metals on Biomaterials, Journal Agric. Chem., 52, 5606-5611, 2004.
 40. Moraes, Rose – Empresa desenvolve novas moléculas de óleo de babaçu - Revista Química e Derivados – QD Ed 458,Fevereiro de 2007 -
 41. Neely, James W. e Isacoff, Eric G. – Carbonaceous Adsorbentes for the Treatment and Surface Waters – Marcel Deckker Inc, 1982.
 42. Netzer, A. and Hughes, D. E. – Adsorption of Copper, Lead and Cobalt by activated carbon, Water Research, Vol. 18, No 8, pp927-933, 1984.
 43. Netzer, A. and Hughes, D.E., Water Res., 18, 927, 1984. **apud** Bansal, Roop Chand; Goyal, Megnakshi – Activated Carbon Adsorption. Cap 6 Taylor e Francis Group – Boca Raton-Flórida – USA, 2005.

44. Netzer, A.; Hughes, D. E. – Adsorption of Copper, Lead and Cobalt by activated carbon, *Water Research*, Vol. 18, No 8, pp927-933, 1984.
45. Netzer, A.; Wilkinson, P.; Berzedits, S. - *Water Res.*; 8, 813, 1974.
46. Rashed, Mohamed Nageeb, Chemistry Department, Faculty of Science, 81528 Aswan, Egypt – Water Research Institute – Egyptian Environmental Affairs Agency, 2003 – (www.eeaa.gog.eg)
47. Reed, B. E.; Associate Member, ASCE and Arunachalam, S Student Member ASCE- Use of granular activated carbon columns for lead removal, *Journal of Environmental Engineering*, vol. 120, No 2 March/April 416-436, 1994.
48. Reed, B. E.; Robertson, J.; Jamil, M. – Regeneration of Granular Activated Carbon (GAC) Columns used for removal of lead, *Journal of Environmental Engineering*, pp653-661, September 1995.
49. Revista Meio Ambiente- <http://www.meioambiente.pro.br/agua/guia/poluicao.htm>- Pesquisado em 08/12/2005
50. Rowley, A. G.; Husband, F. M.; Cunningham, A.B. - Mechanisms of metal adsorption from aqueous solutions by waste tyre rubber, *Water Research* Vol. 18, No 6, pp 981-984, 1984.
51. Ruthven, Douglas M.-Principles of Adsorption and Adsorption Processes- John Wiley e Sons – New York, 1984.
52. Silva, Jose de Castro; Barrichelo, L.E.George; Brito, J.Otavio - Endocarpo de Babaçu e de Macaúba comparados a madeira de *Eucapyytus grandis* para a produção de carvão vegetal. *IPEF*, n.34, p.31-34, dez.1986.
53. Slejko, Frank L. – Adsorption Technology – A Step-by-Step Approach to Process Evaluation and Application – Marcel Dekker INC, 1985,
54. Snoeyink, Vernon L ; Jenkins, David – *Water Chemistry*, John Wiley e Sons, New York, 1980.
55. Sohail A. and Qadeer, R., *Adsomp. Sci. Technoi.*, 15, 815, 1997 **apud** Bansal, Roop Chand; Goyal, Megnakshi – *Activated Carbon Adsorption* cap 6. Taylor e Francis Group – Boca Raton-Flórida – USA, 2005.
56. Suffet, Irwin H.; McGuire, Michael J.-Activated Carbon Adsorption of organics from Aqueous Phase – Volume 1 – Ann Arbor Science – USA-1980.
57. Suzuki, Motoyuki; *Adsorption Engineering*, Kodansha, Japan, 1989.
58. Teixeira, Marcos A. – Uma Agenda para o Babaçu - *Revista Econômica do Nordeste*, Fortaleza, v. 34, nº 4, out-dez.

59. Teixeira, Paulo - Agencia USP de Notícias (2003)- São Paulo – Brasil
(www.usp.br/agenciausp agenusp@usp.br)
60. Tong , Shilu e colaboradores, Centro de Pesquisa em Saúde Pública da Universidade de Tecnologia de Queensland, Brisbane – Austrália- Boletim da Organização Mundial da Saúde-OMS, 2000.
61. Vilensky, Mark Y.; Berkowitz, Brian; Warshawsky, Abraham – In situ remediation of groundwater contaminated by heavy-and transition-metal ions by selective ion-exchange methods, *Environ Sci. Technol.*, 36, 1851-1855, 2002.
62. Waer, Mark A; Associate Member, ASCE, and Vernon L. Snoeyink, Vernon L. Associate Member, ASCE – Effects of Oxidant on thermal regeneration of granular activated carbon, *Journal of Environmental Engineering*, vol. 120, No 1 January/February, 190-201, 1994.
63. Weber, W.J.; Morris, J.C. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solutions. *Jour. San, Div, Am, Soc. Civil Eng.*, 89, SA2; 31-59, 1963 "Closure", *Jour. San. Eng. Div.; Am. Soc. Civil Eng.*, 89,SA6; 53-55,1963. **aput** Slejko, Frank L. – Adsorption Technology – A Step-by-Step Approach to Process Evaluation and Application – Marcel Dekker INC, 1985.
64. Weber, W.J.; Smith, J.M.- Simulation and Design Models for Adsorption Processes, *Environ Sci Technol.*, 21(11), 1040-1050,1987.
65. Wesley, W.; Wesley Jr; Patoczka, Jerzy; Walkin, Andrew T; Wastewater Treatment- Vanderbilt University- Chemical Engineering, September 2, 1986
66. Wilke, Dra Berenice Cunha; ABMC - Associação Brasileira de Medicina– São Paulo – – set/2005. www.abmc.com.br .
67. Zhang, K; Cheung, W. H.; Valix, M. – Roles of physical and chemical properties of activated carbon in the adsorption of lead ions, *Chemosphere* 60, 1129-1140,2005.
68. Metcalf e Eddy – Wastewaree Treatment and Reuse – 4Ed – New York – Mc Graw Hill, 2003.
69. Mattson , James S. e Mark, Harry B. – Activated Carbon –Maecell Decker INC, New York, 1971.