

Universidade Federal de Alagoas

Centro de Tecnologia

Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento

AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS  
CONTENDO COBRE E CHUMBO POR ADSORÇÃO EM  
CARVÃO ATIVADO

Aluna: Allani Christine Monteiro Alves

Orientador: Professor Dr. Christiano Cantarelli Rodrigues

Co-Orientadora: Professora. Dra. Selêude Wanderley da Nóbrega

Maceió - Junho/2007

Universidade Federal de Alagoas

Centro de Tecnologia

Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento

AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS  
CONTENDO COBRE E CHUMBO POR ADSORÇÃO EM  
CARVÃO ATIVADO

Aluna: Allani Christine Monteiro Alves

Orientador: Professor Dr. Christiano Cantarelli Rodrigues

Co-Orientadora: Professora. Dra. Selêude Wanderley da Nóbrega

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento do Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Alagoas como requisito para obtenção do grau de Mestre.

Maceió - Junho/2007

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**  
**Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale**

- A474a Alves, Allani Christine Monteiro.  
Avaliação do tratamento de efluentes líquidos contendo cobre e chumbo por adsorção em carvão ativado / Allani Christine Monteiro Alves. – Maceió, 2007. xii, 56 f. : grafs., tabs.
- Orientador: Christiano Cantarelli Ridrigues.  
Co-Orientadora: Selêude Wanderley da Nóbrega.  
Dissertação (mestrado em Engenharia : Recursos Hídricos e Saneamento) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2007.
- Bibliografia: f. 50-53.  
Anexos: f. 54-56.
1. Metais pesados. 2. Tratamento de Efluentes. 3. Cobre. 4. Chumbo. 5. Carvão Ativado. 6. Adsorção. I. Título.

CDU: 628.316

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado DE ALLANI CHRISTINE MONTEIRO ALVES, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM RECURSOS HÍDRICOS E SANEAMENTO DO CENTRO DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS, EM 22 DE JUNHO DE 2007.

BANCA EXAMINADORA:



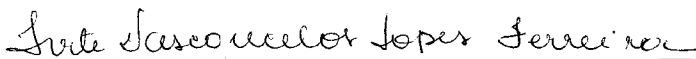
---

Professor Dr. Christiano Cantarelli Rodrigues  
Orientador - PPG-RHS-UFAL



---

Professor Dr. Deovaldo de Moraes Júnior  
DEQ-UNISANTA



---

Professora Dra. Ivete Vasconcelos Lopes Ferreira  
PPG-RHS-UFAL

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha Família. Aos meus pais José Márcio e Adelina; aos meus professores Christiano e Selêude; e a todos aqueles que direta ou indiretamente, contribuíram para minha formação profissional e pessoal. Ao meu marido Jean Jacques, companheiro fiel, cúmplice dos meus sonhos.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas que contribuíram, de uma forma ou de outra, para a realização deste trabalho e aos amigos e colegas do curso de Pós-Graduação, pelas discussões e apoio.

Ao professor. Christiano Cantarelli Rodrigues, orientador desta dissertação, por ter me acompanhado ao longo deste trabalho.

À Professora. Selêude Wanderley da Nóbrega pelos conhecimentos e discussões que muito enriqueceram esta dissertação.

Ao Laboratório de Saneamento Ambiental por permitir e promover as condições necessárias para a realização deste estudo.

A todos os colegas do Laboratório de Saneamento Ambiental, em especial, às colegas Lívia Kátia dos Santos Lima e Margarida Maria Alves Pereira pela amizade, incentivo e pelas discussões durante o desenvolvimento científico do trabalho.

Agradeço ainda a CAPES pela concessão da bolsa e a FAPEAL pelo auxílio financeiro ao projeto.

Agradeço ao Laboratório da Central Analítica, nas pessoas de Celso Caldas, Rosa Lobo e Jener Batista, pelo apoio na realização das análises de que precisei neste trabalho.

Agradeço ao Laboratório de Materiais Carbonosos da Universidade Metodista de Piracicaba, na pessoa do professor Aparecido dos Reis Coutinho, pelo apoio na realização da caracterização textural das amostras de carvão ativado, através de parceria existente entre esta universidade e a UFAL.

**SUMÁRIO**

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>VIII</b>
<b>LISTA DE TABELAS E QUADROS .....</b>	<b>XI</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>XII</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>XIII</b>
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVO .....</b>	<b>3</b>
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>4</b>
3.1 POLUIÇÃO .....	4
3.2 METAIS PESADOS .....	5
3.3 ADSORÇÃO .....	7
3.4 ADSORVENTES .....	10
3.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO .....	12
3.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO .....	14
3.7 TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS POR ADSORÇÃO .....	17
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>21</b>
4.1 ADSORVENTE .....	21
4.2 EFLUENTES COM COBRE E CHUMBO.....	23
4.3 MEDIDA DA CONCENTRAÇÃO DO COBRE E CHUMBO .....	23
4.4 ENSAIOS CINÉTICOS.....	23
4.5 ENSAIOS DE EQUILÍBRIO (ISOTERMAS DE ADSORÇÃO).....	24
4.6 EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE COBRE E CHUMBO.....	24
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>26</b>
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>48</b>
<b>7 SUGESTÕES.....</b>	<b>49</b>
<b>8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>50</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>54</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 -	Esquema de uma unidade adsorvedora: 1) e 2) Adsorvedores; 3) Entrada do material a ser purificado; 4) Entrada do material regenerador; 5) Saída do gás regenerador com o adsorvato; 6) Saída do gás purificado.	9
Figura 3.2 -	Tipos de isotermas.	15
Figura 4.1 -	Diagrama das etapas do estudo da adsorção do cobre e chumbo em carvão ativado.	21
Figura 5.1 -	Curvas da cinética de adsorção do cobre em carvão ativado com temperatura de 25 °C, pH de 2 e concentração de carvão de 20 g/L.	26
Figura 5.2 -	Curvas de cinética de adsorção do chumbo em carvão ativado com temperatura de 25 °C, pH de 2 e concentração de carvão de 20 g/L.	27
Figura 5.3 -	Curvas da cinética de adsorção do cobre em carvão ativado com temperatura de 25 °C, pH de 4 e concentração de carvão de 20 g/L.	27
Figura 5.4 -	Curvas de cinética de adsorção do chumbo em carvão ativado com temperatura de 25 °C, pH de 4 e concentração de carvão de 20 g/L.	28
Figura 5.5 -	Curvas da cinética de adsorção do cobre em carvão ativado com temperatura de 25 °C, pH de 6 e concentração de carvão de 20 g/L.	28
Figura 5.6 -	Curvas de cinética de adsorção do chumbo em carvão ativado com temperatura de 25 °C, pH de 6 e concentração de carvão de 20 g/L.	29
Figura 5.7 -	Curvas da cinética de adsorção do cobre e chumbo em carvão ativado com temperatura de 25 °C, concentração de carvão de 20 g/L e concentrações iniciais de cobre e chumbo de 10 e 15 mg/L, respectivamente.	30
Figura 5.8 -	Curvas da cinética de adsorção do cobre e chumbo em carvão ativado com temperatura de 25 °C, concentração de carvão de 20 g/L e concentrações iniciais de cobre e chumbo de 25 mg/L.	31
Figura 5.9 -	Curvas da cinética de adsorção do cobre e chumbo em carvão ativado com temperatura de 25 °C, concentração de carvão de 20 g/L e concentrações iniciais de cobre e chumbo de 60 e 35 mg/L, respectivamente.	31
Figura 5.10 -	Curvas de ajuste linear para o modelo de primeira ordem dos ensaios cinéticos da adsorção do cobre em carvão ativado: T de 25°C; pH de 4 e $C_{\text{carvão}}$ de 20 g/L.	33
Figura 5.11 -	Curvas de ajuste linear para o modelo de primeira ordem dos ensaios cinéticos da adsorção do chumbo em carvão ativado: T de 25°C; pH de 4 e $C_{\text{carvão}}$ de 20 g/L.	33



Figura 5.12 -	Curvas de ajuste linear para o modelo de primeira ordem dos ensaios cinéticos da adsorção do cobre em carvão ativado: T de 25°C; pH de 6 e $C_{\text{carvão}}$ de 20 g/L.	34
Figura 5.13 -	Curvas de ajuste linear para o modelo de primeira ordem dos ensaios cinéticos da adsorção do chumbo em carvão ativado: T de 25°C; pH de 6 e $C_{\text{carvão}}$ de 20 g/L.	34
Tabela 5.1 -	Parâmetros de ajuste linear de primeira ordem para ensaios cinéticos da adsorção do cobre e chumbo em carvão ativado: T de 25°C; pH de 4 e $C_{\text{carvão}}$ de 20 g/L.	35
Tabela 5.2 -	Parâmetros de ajuste linear de primeira ordem para ensaios cinéticos da adsorção do cobre e chumbo em carvão ativado: T de 25°C; pH de 6 e $C_{\text{carvão}}$ de 20 g/L.	35
Figura 5.14 -	Curvas de ajuste linear para o modelo de pseudo-segunda ordem dos ensaios cinéticos da adsorção do cobre em carvão ativado: T de 25 °C; pH de 4 e $C_{\text{carvão}}$ de 20 g/L.	36
Figura 5.15 -	Curvas de ajuste linear para o modelo de pseudo-segunda ordem dos ensaios cinéticos da adsorção do cobre em carvão ativado: T de 25 °C; pH de 4 e $C_{\text{carvão}}$ de 20 g/L.	36
Figura 5.16 -	Curvas de ajuste linear para o modelo de pseudo-segunda ordem dos ensaios cinéticos da adsorção do cobre em carvão ativado: T de 25 °C; pH de 6 e $C_{\text{carvão}}$ de 20 g/L.	37
Figura 5.17 -	Curvas de ajuste linear para o modelo de pseudo-segunda ordem dos ensaios cinéticos da adsorção do chumbo em carvão ativado: T de 25 °C; pH de 6 e $C_{\text{carvão}}$ de 20 g/L.	37
Figura 5.18 -	Curvas experimentais dos ensaios cinéticos da adsorção do cobre em carvão ativado e respectivos ajustes aos modelos de primeira e pseudo-segunda ordem: T de 25 °C; pH de 4 e $C_{\text{carvão}}$ de 20 g/L.	39
Figura 5.19 -	Curvas experimentais dos ensaios cinéticos da adsorção do cobre em carvão ativado e respectivos ajustes aos modelos de primeira e pseudo-segunda ordem: T de 25 °C; pH de 6 e $C_{\text{carvão}}$ de 20 g/L.	40
Figura 5.20 -	Curvas experimentais dos ensaios cinéticos da adsorção do chumbo em carvão ativado e respectivos ajustes aos modelos de primeira e pseudo-segunda ordem: T de 25 °C; pH de 4 e $C_{\text{carvão}}$ de 20 g/L.	40
Figura 5.21 -	Curvas experimentais dos ensaios cinéticos da adsorção do chumbo em carvão ativado e respectivos ajustes aos modelos de primeira e pseudo-segunda ordem: T de 25 °C; pH de 6 e $C_{\text{carvão}}$ de 20 g/L.	41
Figura 5.22 -	Ajuste linear para a isoterma de adsorção do cobre em carvão ativado, usando o modelo de Langmuir: T de 25 °C e $C_{\text{carvão}}$ de 20 g/L.	42

- Figura 5.23 - Ajuste linear para a isoterma de adsorção do cobre em carvão ativado, usando o modelo de Freundlich: T de 25 °C e  $C_{\text{carvão}}$  de 20 mg/L. 42
- Figura 5.24 - Curvas experimentais dos ensaios de equilíbrio da adsorção do cobre em carvão ativado e respectivos ajustes aos modelos de Langmuir e Freundlich: T de 25 °C, pH de 4,  $C_{\text{Cu}}^{\text{inicial}}$  de 25 mg/L e  $C_{\text{carvão}}$  de 20 g/L 44
- Figura 5.25 - Curvas experimentais dos ensaios de equilíbrio da adsorção do cobre em carvão ativado e respectivos ajustes aos modelos de Langmuir e Freundlich: T de 25 °C, pH de 6,  $C_{\text{Cu}}^{\text{inicial}}$  de 25 mg/L e  $C_{\text{carvão}}$  de 20 g/L 44
- Figura 5.26 - Eficiência de remoção do cobre em função da concentração de carvão ativado:  $C_{\text{Cu}}^{\text{inicial}}$  de 25 mg/L e T de 25 °C. 46
- Figura 5.27 - Eficiência de remoção do chumbo em função da sua concentração inicial no efluente:  $C_{\text{carvão}}$  de 20 g/L e T de 25 °C. 46

## LISTA DE TABELAS E QUADROS

Quadro 3.1 -	Tipos, equações e curvas de isothermas de adsorção.	16
Tabela 4.1 -	Resultados da caracterização do carvão ativado.	22
Tabela 4.2 -	Concentrações iniciais dos metais nos efluentes.	23
Tabela 5.1 -	Parâmetros de ajuste linear de primeira ordem para ensaios cinéticos da adsorção do cobre e chumbo em carvão ativado: T de 25°C; pH de 4 e $C_{\text{carvão}}$ de 20 g/L.	35
Tabela 5.2 -	Parâmetros de ajuste linear de primeira ordem para ensaios cinéticos da adsorção do cobre e chumbo em carvão ativado: T de 25°C; pH de 6 e $C_{\text{carvão}}$ de 20 g/L.	35
Tabela 5.3 -	Parâmetros de ajuste linear de pseudo-segunda ordem para ensaios cinéticos da adsorção dos metais em carvão ativado: T de 25°C; pH de 4 e $C_{\text{carvão}}$ de 20 g/L.	38
Tabela 5.4 -	Parâmetros de ajuste linear de pseudo-segunda ordem para ensaios cinéticos da adsorção dos metais em carvão ativado: T de 25°C; pH de 6 e $C_{\text{carvão}}$ de 20 g/L.	38
Tabela 5.5 -	Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich, Equações 8 e 9, respectivamente, obtidos a partir do ajuste linear destes modelos.	42
Tabela 5.6 -	Capacidade de adsorção para o cobre na saturação dos ensaios cinéticos, de equilíbrio e estimados pelos modelos de pseudo-segunda ordem e de Langmuir: T de 25 °C; $C_{\text{Cu}}^{\text{inicial}}$ de 25 mg/L e $C_{\text{carvão}}$ de 20 g/L.	43
Tabela A.1 -	Resultados experimentais dos ensaios cinéticos para a adsorção do cobre em carvão ativado com T de 25 °C e concentração de carvão de 20 g/L.	53
Tabela A.2 -	Resultados experimentais dos ensaios cinéticos para a adsorção do chumbo em carvão ativado com T de 25 °C e concentração de carvão de 20 g/L.	54
Tabela A.3 -	Resultados experimentais dos ensaios de equilíbrio para a adsorção do cobre em carvão ativado com T de 25 °C.	55

## RESUMO

O desenvolvimento industrial das últimas décadas, tem sido um dos principais responsáveis pela contaminação do meio ambiente, seja devido à negligência no tratamento dos seus efluentes ou mesmo por acidentes cada vez mais freqüentes, que propiciam o lançamento de muitos poluentes no meio ambiente. Dentre os vários tipos de poluentes, os metais pesados têm recebido atenção especial, uma vez que alguns são extremamente tóxicos, para uma grande variedade de organismos, mesmo em concentrações muito baixas. Metais pesados são elementos químicos metálicos, de peso atômico relativamente alto, que são encontradas na natureza na forma de diversos minérios. Dentre os métodos clássicos de tratamento de efluentes, a adsorção apresenta algumas vantagens sobre os demais, tais como baixa geração de resíduos, fácil recuperação dos metais pesados e a possibilidade de reutilização do adsorvente. Assim, dentro desse contexto, esse método de tratamento foi alvo de estudo neste trabalho, através de sua utilização no tratamento de efluentes líquidos sintéticos contaminados por íons cobre (concentração inicial de 10, 25 e 60 mg/L, com limites permissíveis de 1,0 mg/L pelo CONAMA) e chumbo (15, 25 e 35 mg/L, limite permissível de 0,5 mg/L), com o objetivo de estudar a viabilidade do uso deste tipo de tratamento como alternativa que permita uma redução da concentração destes poluentes nos efluentes gerados por diversos processos industriais. O carvão ativado empregado de casca de coco possuía uma área de 600 m<sup>2</sup>/g, pH de 7,6 e diâmetro entre 0,71 e 1,71 mm. Os ensaios cinéticos em batelada foram realizados com 20 g/L de carvão. Os resultados obtidos mostram que a concentração do metal e pH do efluente têm influência na capacidade de adsorção destes metais pelo carvão ativado. Os resultados mostram também, que o modelo cinético e de isoterma de adsorção que melhor descreve os resultados obtidos são o pseudo-segunda ordem e Langmuir respectivamente. Quanto a avaliação da adsorção como técnica de tratamento, as eficiências obtidas para remoção de cobre e chumbo, com valores acima de 90%, indica que esta técnica é adequada para o tratamento destes metais nas condições estudadas.

## ABSTRACT

The industrial development of the last decades has been one of the main factors responsible for the contamination of the environment, either due to the inefficiency in the treatment of its effluents or even by more and more frequent accidents that cause the release of many pollutants into the environment. Among the several types of pollutants, heavy metals have received special attention since some of them are extremely poisonous to a great variety of organisms even in very low concentrations. Heavy metals are metallic chemical elements of relatively high atomic weight that are found in nature in the form of several minerals. The classic treatment of effluents containing heavy metals involves physical, chemical and biological processes, with electro dialysis, reverse osmosis, ultrafiltration and adsorption being presented as alternative methods. Among these methods, adsorption presents some advantages over the others, such as low generation of residues, easy recovery of heavy metals and the possibility of reuse of the adsorbent. Therefore, within that context that treatment method was investigated in this work through its use in the treatment of synthetic liquid effluents contaminated by Copper (initial concentration of 10, 25 and 60 mg/l, with allowable limits of 1.0 mg/l according to CONAMA – National Council of Environment) and Lead (15, 25 and 35 mg/l, with an allowable limit of 0.5 mg/l) ions, with the objective to study the viability of the use of that treatment type as an alternative that allows a reduction in the concentration of those pollutants in the effluents generated by several industrial processes. The activated coal used was one from coconut shell and had an area of 600m<sup>2</sup>/g, a pH value of 7.6 and a diameter ranging from 0.71 to 1.71 mm. The batch kinetic tests were conducted with 20g/l of coal. The results obtained show that the metal concentration and pH of the effluent have an influence on the adsorption capacity of those metals by the activated coal. The results also show that the kinetic model and the model of adsorption isotherm that best describe the results obtained are the pseudo-second order and Langmuir respectively. In relation to the adsorption evaluation as treatment technique, the efficiencies obtained for Copper and Lead removal, with values above 90%, indicate that this technique is adequate for the treatment of those metals in the conditions studied.

## 1 INTRODUÇÃO

Nos dias atuais, um dos principais problemas que afetam o meio ambiente é a poluição química de natureza orgânica ou inorgânica, decorrente dos despejos residenciais e industriais.

Poluição pode ser definida, segundo Aguiar et al. (2002), como qualquer alteração física, química ou biológica, que produza modificação no ciclo biológico normal, interferindo na composição da fauna e flora do meio. A poluição aquática, uma das mais sérias, interfere na qualidade das águas impossibilitando muitas vezes, o seu uso para diversos fins, principalmente o consumo humano.

O desenvolvimento industrial das últimas décadas tem sido um dos principais responsáveis pela contaminação do meio ambiente, seja devido à negligência no tratamento dos seus efluentes ou mesmo por acidentes cada vez mais freqüentes, que propiciam o lançamento de muitos poluentes no meio ambiente.

Dentre os vários tipos de poluentes, os metais pesados têm recebido atenção especial, uma vez que alguns são extremamente tóxicos, para uma grande variedade de organismos, mesmo em concentrações muito baixas. Metais pesados são elementos químicos metálicos, de peso atômico relativamente alto, que são encontradas na natureza na forma de diversos minérios.

As atividades industriais têm introduzido metais pesados nas águas numa quantidade muito maior do que aquela que seria natural, causando grandes desequilíbrios nos meios receptores, na forma de poluição. Para se ter uma idéia da dimensão do problema, basta lembrar que os metais pesados fazem parte da maioria dos despejos industriais dos mais variados setores, em todos os países do mundo.

Acredita-se que os metais talvez sejam os agentes tóxicos mais conhecidos pelo homem. Há aproximadamente 2.000 anos A.C., grandes quantidades de chumbo eram obtidas de minérios, como subproduto da fusão da prata e isso provavelmente tenha sido o início da utilização desse metal pelo homem (YU et al., 2000).

A poluição dos recursos hídricos devido ao despejo de metais pesados tem sido uma preocupação mundial nas últimas décadas. Segundo Yu et al. (2000), numerosas técnicas de tratamento de águas residuárias têm sido avaliadas, objetivando tanto a purificação da água quanto a recuperação dos próprios metais pesados contido nas mesmas. Muitas dessas técnicas são métodos consagrados,

embora outras estejam em fase experimental de desenvolvimento. Frequentemente, só uma combinação de vários processos de tratamento pode promover a qualidade desejada no efluente.

O tratamento clássico de efluentes contendo metais pesados envolve processos físicos, químicos e biológicos. O método mais utilizado atualmente é a precipitação química seguida de sedimentação e filtração. Contudo, essas técnicas tradicionais são inadequadas para a descontaminação de grandes volumes de efluentes contendo metais pesados em baixas concentrações, devido à baixa eficiência operacional e aos elevados custos destes processos. Diante disso, métodos alternativos vêm sendo investigados como, por exemplo, a eletrodialise, a osmose reversa, a ultrafiltração e a adsorção com biosorventes (SPINELLI et al., 2005).

Dentre os métodos alternativos citados anteriormente, a adsorção apresenta algumas vantagens sobre os demais, tais como baixa geração de resíduos, fácil recuperação dos metais pesados e a possibilidade de reutilização do adsorvente (SPINELLI et al., 2005).

## 2 OBJETIVO

Este trabalho teve como objetivo geral, avaliar o uso da técnica de adsorção no tratamento de efluentes líquidos contaminados por metais pesados, no caso o cobre e chumbo, buscando identificar alguns parâmetros que influenciam a eficiência do tratamento e a viabilidade de seu uso.

Os parâmetros estudados neste trabalho foram: o pH do efluente e a concentração inicial do metal no efluente. Assim, para alcançar o objetivo geral proposto, os seguintes objetivos específicos foram definidos, procurando sempre relacionar a influências dos parâmetros estudados com a eficiência do tratamento:

- a) Caracterização do carvão ativado usado como adsorvente;
- b) Determinação da cinética de adsorção do cobre e chumbo em carvão ativado;
- c) Determinação das isotermas de adsorção do cobre e chumbo em carvão ativado;
- d) Determinação da eficiência do tratamento de remoção de cobre e chumbo do efluente.



### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 POLUIÇÃO

A água encontra-se disponível sob várias formas e é uma das substâncias mais comuns existentes na natureza, cobrindo cerca de 70% da superfície do planeta. É encontrada principalmente no estado líquido, constituindo um recurso natural renovável por meio do ciclo hidrológico. Todos os organismos necessitam de água para sobreviverem, sendo a sua disponibilidade um dos fatores mais importantes a moldar os ecossistemas. É fundamental que os recursos hídricos apresentem condições físicas e químicas adequadas para sua utilização pelos organismos. Eles devem conter substâncias essenciais à vida e estarem isentos de outras substâncias que possam produzir efeitos deletérios aos organismos que compõem as cadeias alimentares. Assim, disponibilidade de água significa que ela esteja presente não somente em quantidade adequada em uma dada região, mas também que sua qualidade seja satisfatória para suprir as necessidades de um determinado conjunto de seres vivos (biota) (BRAGA et al., 2002).

A poluição aquática resulta da introdução de resíduos no corpo d'água, na forma de matéria ou energia, que venha a alterar as suas propriedades, prejudicando ou podendo prejudicar espécies de animais ou vegetais que dela dependem ou tenham contato, além de provocar modificações em suas características físico-químicas.

Segundo Braga et al. (2002), o vocábulo poluição está associado ao ato de manchar ou sujar, o que demonstra a conotação estética dada à poluição quando esta passa a ser percebida. Entretanto, a alteração da qualidade da água não está necessariamente ligada somente a aspectos estéticos, já que a água de aparência satisfatória para um determinado uso pode conter microrganismos patogênicos e substâncias tóxicas para determinadas espécies, e águas com aspecto desagradável podem ter determinados usos. A noção de poluição deve estar associada ao uso que se faz da água.

Quando a poluição da água resulta em prejuízos à saúde do homem, diz-se que a mesma está contaminada. A ocorrência da contaminação não implica necessariamente em um desequilíbrio ecológico. Assim, a presença na água de organismos patogênicos prejudiciais ao homem, não significa que o meio ambiente aquático esteja ecologicamente desequilibrado. Analogamente, a ocorrência de poluição não implica necessariamente em riscos à saúde de todos os organismos

que fazem uso dos recursos hídricos afetados. Por exemplo, a introdução de calor excessivo nos corpos d'água, pode causar profundas alterações ecológicas no meio, sem que isso signifique necessariamente restrições ao seu consumo pelo homem. Assim, contaminação é um caso particular de poluição.

### **3.2 METAIS PESADOS**

Dentre os resíduos introduzidos nos corpos d'água, os metais pesados são considerados muito perigosos por apresentarem alta toxicidade, podendo causar diversos problemas à saúde humana, tais como severos danos aos rins, fígado, sistema reprodutivo e sistema nervoso central (RAJESHWARISIVARAJ et al., 2001). Os metais pesados, segundo Fellenberg (2003), reduzem a capacidade autodepurativa das águas, pois também têm ação tóxica sobre os microrganismos responsáveis por essa regeneração, através da decomposição dos materiais orgânicos. Uma elevada concentração de oxigênio na água nem sempre significa um indício de condições aeróbias saudáveis; pode indicar também um envenenamento com metais pesados. Assim, para avaliação da qualidade da água torna-se necessária uma análise da concentração de metais pesados. Isso apresenta algumas dificuldades, pois a quantidade de metal detectável na água não corresponde obrigatoriamente às verdadeiras proporções da contaminação. Sabe-se hoje que nos sedimentos de rios e lagos o conteúdo de metais pesados pode ser de 1.000 (um mil) a 10.000 (dez mil) vezes maior que nas suas águas.

Aguiar et al. (2002) e Mota (2000) comentam que o meio mais usual de contaminação por metais pesados é através da descarga, em rios ou lagos, de águas residuárias não tratadas. Neste sentido, como forma de prevenção da poluição, o estabelecimento de padrões de lançamento de efluentes em corpos receptores é de extrema importância.

O Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), inicialmente através da Resolução N<sup>o</sup> 20 de 1986, estabeleceu os padrões de lançamento para os efluentes em corpos d'água, a qual foi revogada pela Resolução N<sup>o</sup> 357 de 2005. Esta nova resolução dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como, estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes nestes corpos d'água.

Pesquisas e dados recentes mostram que os níveis de metais pesados têm crescido acentuadamente em águas subterrâneas e superficiais, devido ao

lançamento indiscriminado de efluentes oriundos da atividade industrial. Esta situação leva então à necessidade do desenvolvimento e melhoria de processos e técnicas que tratem com eficiência estes efluentes (RICORDEL et al., 2001).

Alguns metais são considerados essenciais à vida, ou seja, a sua ausência pode comprometer a sobrevivência das plantas e animais. Em quantidades adequadas, podem ser considerados macro ou micronutrientes. São exemplos de metais que desempenham essa função o cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), molibdênio (Mo) e zinco (Zn). Outros metais não são essenciais para a vida, mas em quantidades adequadas são apenas considerados benéficos, como por exemplo o cobalto (Co), níquel (Ni) e o vanádio (V). Alguns metais são considerados prejudiciais em quaisquer teores, como por exemplo o cádmio (Cd), mercúrio (Hg), chumbo (Pb), entre outros (ORTIZ, 2000).

Segundo Braga et al. (2002), todos os metais podem ser solubilizados pela água, podendo gerar danos à saúde em função de uma série de fatores, tais como, quantidade ingerida, sua toxicidade e seus potenciais carcinogênicos, mutagênicos ou teratogênicos.

Os metais solubilizados na água provocam dois tipos básicos de comportamento em um organismo aquático: ou é sensível à ação tóxica de um determinado metal ou não é sensível, mas o bioacumula, potencializando seu efeito nocivo ao longo da cadeia alimentar, colocando em risco organismos situados no topo da cadeia.

Às vezes é difícil detectar metais no meio aquático porque alguns deles depositam-se no fundo dos corpos de água. Todavia, existem situações em que essas substâncias são recolocadas em circulação por meio de reações químicas. Por exemplo, as águas ácidas deficientes em oxigênio dissolvido favorecem reações com os metais depositados nos sedimentos (BRAGA et al., 2002).

Braga et al. (2002) comentam ainda que outro problema associado à presença dos metais é que, mesmo em concentrações diminutas, os metais podem gerar danos importantes aos organismos aquáticos ou ao homem. Em muitos casos, tais concentrações são inferiores à capacidade de detecção dos aparelhos utilizados nos laboratórios encarregados do monitoramento da qualidade das águas. Exemplos de metais de menor toxicidade, dependendo da concentração, são: o cálcio, magnésio, sódio, ferro, manganês, cobre e zinco. Alguns desses metais podem produzir certos inconvenientes para o consumo doméstico de água pela alteração de cor, odor e sabor que provocam.

O cobre e o chumbo fazem parte das substâncias que são controladas pela Resolução Nº 357 do Conselho Nacional do Meio-Ambiente - CONAMA de 17 de março de 2005, cujas concentrações máximas permitidas nos efluentes são 0,5 mg/L para o chumbo e 1,0 mg/l para o cobre. Devido a esta importância, estes metais foram escolhidos por apresentarem grande toxicidade e por serem frequentemente encontrados nos corpos receptores degradados por fontes antropogênicas.

Os efluentes líquidos industriais, dependendo do tipo de indústria, possuem características muito específicas e variadas, podendo ser corrosivos, patogênicos, inflamáveis, etc. Devido a estas características, cada efluente requer um tipo específico de tratamento ou combinação destes, de modo a se obter a eficiência desejada.

### **3.3 ADSORÇÃO**

Bretschneider e Kurfurst (1987), Clarke (1998), Harrison (1996), Rajeshwarisivaraj et al. (2001), Ricordel et al. (2001), Cal et al (2000 a e b) , Daiey et al. (1997), EL-Nabarawy et al. (1997), Heumann (1997), Noll (1992), Ruthven (1984), Slejko (1985), entre outros autores, comentam que várias são as técnicas com princípios químicos, físicos e biológicos usadas no tratamento dos mais variados tipos de poluentes. A escolha da técnica mais adequada depende das características físico-químicas do poluente e das condições nas quais o tratamento ocorrerá. Entretanto, é comum a utilização simultânea de mais de uma técnica de tratamento para um mesmo poluente. Dentre estas técnicas, a adsorção aparece como uma das que pode ser utilizada em diversas situações e, se caracteriza por ser eficiente mesmo quando a concentração do poluente é muito baixa.

O estudo do processo de adsorção e utilização industrial de adsorvedores não é recente. Os materiais adsorventes foram descobertos na segunda metade do século XVIII, quando foi observada a adsorção de gases por carbono ativado. A adsorção de gases tóxicos por carvão ativado foi utilizada também durante a primeira guerra mundial, na confecção de máscaras para proteção (FRANCHI, 2004).

Segundo Rodrigues (2002), o uso pioneiro da adsorção como um processo de purificação, despertou o interesse pelo assunto no início do século XIX e desde então muitos pesquisadores se dedicam a estudar a adsorção, desde os seus princípios fundamentais até sua aplicação prática.

A adsorção, segundo Heumann (1997), é definida como sendo um processo de transferência de massa no qual uma ou mais substâncias (adsorvato) presente em uma corrente gasosa ou líquida é transferida de forma seletiva para a superfície de um sólido poroso (adsorvente).

Existem dois tipos de adsorção: adsorção química (também conhecida como quimissorção) que envolve reações químicas, e a adsorção física (também conhecida como fissorção) que envolve apenas forças físicas.

A adsorção física, de acordo com Bretschneider e Kurfurst (1987), ocorre quando as moléculas de uma substância são retidas na superfície de um sólido adsorvente, devido à existência de forças físicas, em especial as de Van der Waals, sem a ocorrência de reação química. Neste tipo de adsorção, a superfície do adsorvente é coberta com uma camada de moléculas do adsorvato e sobre esta camada outras podem ser depositadas. Este tipo de fenômeno é muito rápido e permite a recuperação do adsorvato através do processo inverso (dessorção), por diminuição da pressão ou aumento da temperatura do sistema, permitindo assim a recuperação do adsorvato e regeneração do adsorvente para posterior reutilização. Segundo Rousseau (1987), a recuperação do adsorvato através da dessorção é possível porque na adsorção física as forças de atração envolvidas são mais fracas que as ligações químicas.

A adsorção química envolve a transferência ou compartilhamento de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente, como em compostos químicos. Como uma reação química ocorre entre o adsorvato e o adsorvente, um novo composto é formado na superfície do sólido. A ligação de uma substância quimissorvida sobre a superfície do adsorvente é em geral muito forte o que torna o processo praticamente irreversível. Assim a substância quimissorvida não pode retornar a condição inicial através da dessorção, seja pelo aumento da temperatura ou pela diminuição da pressão do sistema. Durante a quimissorção as moléculas das substâncias removidas são ligadas à superfície do sólido de modo que somente a camada superficial reage e as camadas internas do adsorvente permanecem inutilizadas (RODRIGUES, 2002).

A adsorção pode ser realizada de diferentes maneiras, no que se refere a sua operação, embora as mais usadas sejam o reator de mistura para líquidos ou a coluna com leito fixo para líquidos, gases e vapores.

Segundo Noll et al. (1992), a configuração mais simples de uma unidade adsorvedora é o reator de mistura. Neste tipo de configuração o adsorvente (sólido

particulado) é misturado com a corrente líquida contendo o adsorvato até ser alcançado o equilíbrio. Após o equilíbrio ser atingido as duas fases são separadas para tratamento posterior ou disposição final. Entretanto este tipo de configuração não é muito eficiente e, para melhorar a eficiência, é necessário o uso de mais de uma unidade em série.

Rodrigues (2002) cita que o adsorvedor com configuração do tipo coluna com leito fixo e operação contínua é o mais usado, tanto para líquidos quanto para gases e vapores. Neste tipo de configuração a unidade consiste de uma coluna com leito fixo adsorvente, através da qual a corrente do fluido a ser tratado passa continuamente. O fluido é alimentado até que a concentração do adsorvato na saída da coluna alcance um valor pré-determinado ou o próprio valor da alimentação, definindo assim a saturação do leito. Esse sistema, em geral, opera com duas colunas, de forma a permitir que, enquanto uma esteja em operação de adsorção, a outra esteja em dessorção ou manutenção. A Figura 3.1 apresenta um desenho esquemático de uma unidade de adsorção com leito fixo.

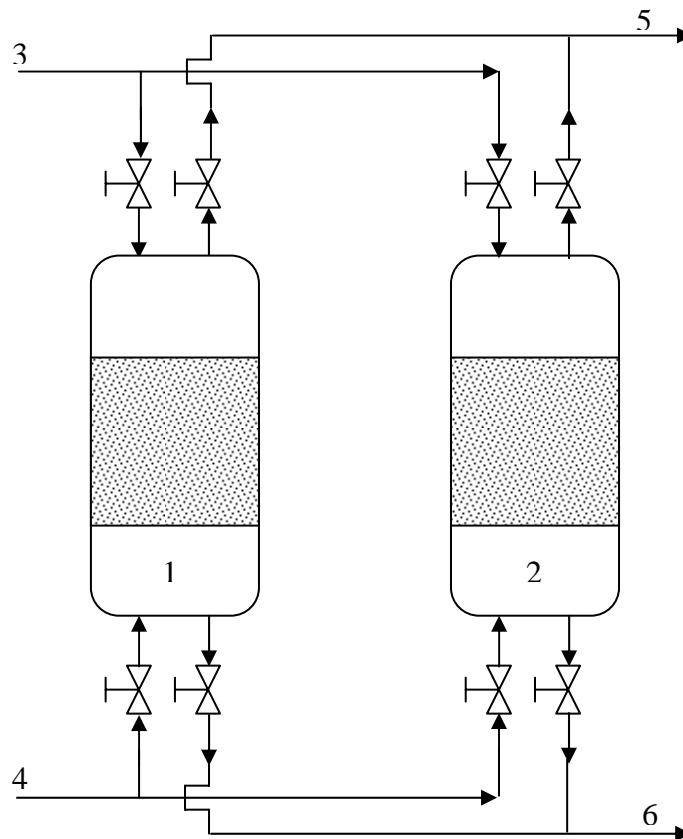


Figura 3.1 – Esquema de uma unidade adsorvedora: 1) e 2) Adsorvedores; 3) Entrada do material a ser purificado; 4) Entrada do material regenerador; 5) Saída do gás regenerador com o adsorvato; 6) Saída do gás purificado.

O processo de adsorção é muito complexo e depende da natureza química e física do adsorvato e do adsorvente em questão, assim, é muito difícil generalizar o projeto de uma unidade adsorvedora e, em geral, os projetos são feitos baseados em experiências com outros casos similares ou a partir de experimentos em laboratório ou plantas pilotos (RODRIGUES, 2002).

Segundo Noll et al. (1992), além da necessidade do conhecimento da natureza química e física do sistema, é necessário também o conhecimento dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio, além da taxa de adsorção suportada pelo adsorvente, sendo estas informações determinadas geralmente em experimentos em escala de bancada.

Observa-se então que o projeto e análise de uma unidade adsorvedora requer o conhecimento de diversas informações, tais como, as características do adsorvente, os parâmetros cinéticos da adsorção, as relações de equilíbrio entre o adsorvato e adsorvente, a dinâmica do processo, as condições de operação e os conceitos para a ampliação de escala do adsorvedor, desde uma unidade de bancada até uma unidade em escala comercial.

Neste contexto, a seguir será apresentada uma revisão abordando alguns destes pontos, de modo a destacar a importância destes no estudo da adsorção, como técnica de tratamento de efluentes líquidos.

### **3.4 ADSORVENTES**

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

Franchi (2004) definem os adsorventes como sendo substâncias naturais ou sintéticas com estrutura cristalina, cuja superfície interna dos poros é acessível a uma combinação seletiva entre o sólido e o soluto. Em geral, segundo estes autores, as forças atrativas presentes entre o material adsorvente e o adsorvato são mais fracas e menos específicas que as resultantes de uma ligação química.

Os materiais adsorventes mais utilizados em instalações industriais são: o carvão ativado, a sílica gel, a alumina ativada e algumas argilas. Na literatura pode-

se observar, no entanto, muitos estudos sobre a utilização de adsorventes não convencionais, constituídos principalmente por compostos de ferro, como a lama galvânica e a escória de alto-forno, além de resíduos oriundos da indústria agropecuária (FRANCHI, 2004; ÖZACAR e ŞENGİL, 2005; HO e MCKAY, 1999a; YU et al., 2000; WANG et al., 2003; HO e MCKAY, 1998).

Dentre os vários tipos de materiais adsorventes freqüentemente utilizados, o carvão ativado é o mais popular e tem sido tradicionalmente usado na remoção de odor, gosto e cor, causados pela presença de traços de poluentes em misturas gasosas ou líquidas. Esta alta capacidade de adsorção e versatilidade no uso tem expandido sua aplicação para o tratamento de efluentes em geral (NOLL et al., 1992; CHOY et al., 1999; KOBYA et al., 2005, PUZIY et al., 2004).

Segundo Ruthven (1984) e Strauss (1975), entre outros autores, o carvão ativado pode ser de origem mineral ou produzido a partir da carbonização por exposição a altas temperaturas de diversos tipos de biomassa, como madeira, casca de nozes, casca de coco ou outro material carbonáceo. A ativação do carvão pode ser feita por processo físico (exposição a uma corrente de vapor de água ou dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) em alta temperatura (700 – 1100 °C) ou por meio químico (lavagem do carvão com algumas soluções específicas ácidas ou básicas, seguida de aquecimento a alta temperatura). Este processo de ativação resulta no aparecimento de uma alta área superficial específica no carvão ativado, com valores variando entre 300 e 2500 m<sup>2</sup>/g.

Embora o uso do carvão ativado como adsorvente tenha destaque devido, principalmente, a sua grande área superficial específica, conforme Rousseau (1987) e Carrasco-Marín et al. (1992), Raymundo-Piñero et al. (2000) já não existe mais o consenso de que a área superficial específica seja a característica determinante para que o carvão ativado tenha um bom desempenho como adsorvente. Outros autores apresentam resultados onde o volume e distribuição dos poros, o diâmetro dos poros e as propriedades químicas aparecem como características determinantes para o bom desempenho do carvão ativado como adsorvente.

Assim, além das propriedades físicas, deve-se observar e avaliar as propriedades químicas do carvão ativado como o pH e natureza ácida ou básica da superfície do mesmo. Esta avaliação tem como objetivo identificar que propriedade do carvão ativado está sendo determinante no processo de adsorção estudado, reforçando assim a especificidade da relação adsorvato-adsorvente.



### 3.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética da adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto, sendo dependente das características físicas e químicas do adsorvato, adsorvente e sistema experimental.

O conhecimento da cinética de adsorção serve para examinar o mecanismo que controla o processo de adsorção, tais como transferência de massa entre as fases e reação química, sendo que vários modelos cinéticos podem ser testados para interpretar os dados experimentais. Uma boa correlação dos dados cinéticos revela o mecanismo de adsorção. A cinética permite ainda determinar a quantidade de soluto que é retirada de uma solução com relação ao tempo, o que é de grande importância quando se deseja projetar um sistema de tratamento de efluentes por adsorção (ÖZACAR e ŞENGİL, 2005; HO e MACKAY, 1999a; HO e MACKAY, 1999b).

Segundo Fernandes (2005), a seqüência de etapas individuais do mecanismo de adsorção em sólidos porosos segue os seguintes pontos:

- a) Transporte das moléculas do fluido para a superfície externa do sólido;
- b) Movimento das moléculas do fluido através da interface, e adsorção nos sítios superficiais externos;
- c) Migração das moléculas do fluido nos poros, e
- d) Interação das moléculas do fluido com os sítios disponíveis na superfície interna, ligando os poros e espaços capilares do sólido.

A primeira etapa pode ser afetada pela concentração do fluido e pela agitação, portanto, um aumento da concentração do fluido pode acelerar a difusão de metal pesado da solução para a superfície do sólido. A segunda etapa é dependente da natureza das moléculas do fluido e a terceira etapa é geralmente considerada a etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos (Fernandes, 2005).

Assim, para se avaliar os mecanismos que controlam o processo de adsorção como reação química, difusão ou transferência de massa, vários modelos podem ser usados, com destaque para os de primeira ordem e de pseudo-segunda ordem (ÖZACAR e ŞENGİL, 2005; HO e MACKAY, 1999a; HO e MACKAY, 1999b).

O modelo de primeira ordem pode ser representado pela Equação 1 (ÖZACAR e ŞENGİL, 2005).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_1 - q_t) \quad (1)$$

na qual  $q_1$  é a quantidade do metal adsorvida no equilíbrio (mg/g) no modelo de primeira ordem,  $k_1$  é a constante de equilíbrio de primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ),  $q_t$  é a quantidade de metal adsorvida em função do tempo (mg/g) e  $t$  (min) é o tempo de adsorção.

A Equação 1 é integrada usando como condição de contorno  $t$  variando de 0 a  $t$  e  $q_t$  variando de 0 a  $q_t(t)$ . A equação resultado da integração é:

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

A Equação 2, que se encontra na forma linearizada, é usada para determinar os parâmetros cinéticos  $q_1$  e  $k_1$ . Para esta determinação, deve-se construir um gráfico de  $\log(q_1 - q_t)$  em função de  $t$ , usando os dados experimentais dos ensaios cinéticos e empregando o valor de  $q$  no equilíbrio para cada ensaio como o valor inicial de  $q_1$ . A partir desta curva, determinam-se então os valores reais de  $q_1$  e  $k_1$  (ÖZACAR e ŞENGİL, 2005; HO e MACKAY, 1999a; HO e MACKAY, 1999b).

No mecanismo de adsorção com modelo de pseudo-segunda ordem, a equação do modelo pode ser representada por (ÖZACAR e ŞENGİL, 2005):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_2 - q_t)^2 \quad (3)$$

na qual  $q_2$  é a quantidade de metal adsorvida no equilíbrio (mg/g) no modelo de segunda ordem,  $k_2$  é a constante de equilíbrio de segunda ordem (g/mg min),  $q_t$  é a quantidade de metal adsorvida em função do tempo (mg/g) e  $t$  (min) é o tempo de adsorção.

Integrando a Equação 3 com as mesmas condições de contorno usadas para o modelo de primeira ordem, tem-se:

$$\frac{1}{(q_2 - q_t)} = \frac{1}{q_2} + k_2 t \quad (4)$$

que é linearizada para ser usada no ajuste dos dados experimentais para o modelo de pseudo-segunda ordem:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{1}{q_2} t \quad (5)$$

A equação 5 é empregada para determinar os parâmetros cinéticos  $q_2$  e  $k_2$ . Para esta determinação, deve-se construir um gráfico de  $1/q_t$  em função de  $t$ , usando os dados experimentais dos ensaios cinéticos. A partir desta curva, determinam-se então os valores reais de  $q_2$  e  $k_2$  (ÖZACAR e ŞENGİL, 2005; HO e MACKAY, 1999a; HO e MACKAY, 1999b).

Dentro deste contexto, as Equações de 1 a 5 são usadas neste trabalho, para avaliar os ensaios cinéticos realizados para adsorção do cobre e chumbo em carvão ativado e, assim identificar os parâmetros cinéticos desta adsorção bem como os mecanismo que controla a mesma.

### 3.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A adsorção de uma substância de uma fase fluida para a superfície de um sólido adsorvente, em um sistema específico, conduz a uma distribuição termodinamicamente definida desta substância entre as fases, quando o sistema alcança o equilíbrio. A maneira mais comum de apresentar esta distribuição é expressar a quantidade de adsorvato por unidade de peso do adsorvente, como uma função da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida, em uma temperatura constante (SLEJKO, 1985). A essa curva dá-se o nome de isoterma de adsorção.

A Figura 3.2, adaptada de McCabe et al. (1993), descreve o comportamento típico de algumas isotermas de adsorção, definidas como:

- a) Isoterma linear: a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida;
- b) Isoterma favorável: a massa de adsorvato retida por unidade de massa do

adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida;

c) Isoterma irreversível: a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida ou

d) Isoterma desfavorável: a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida.

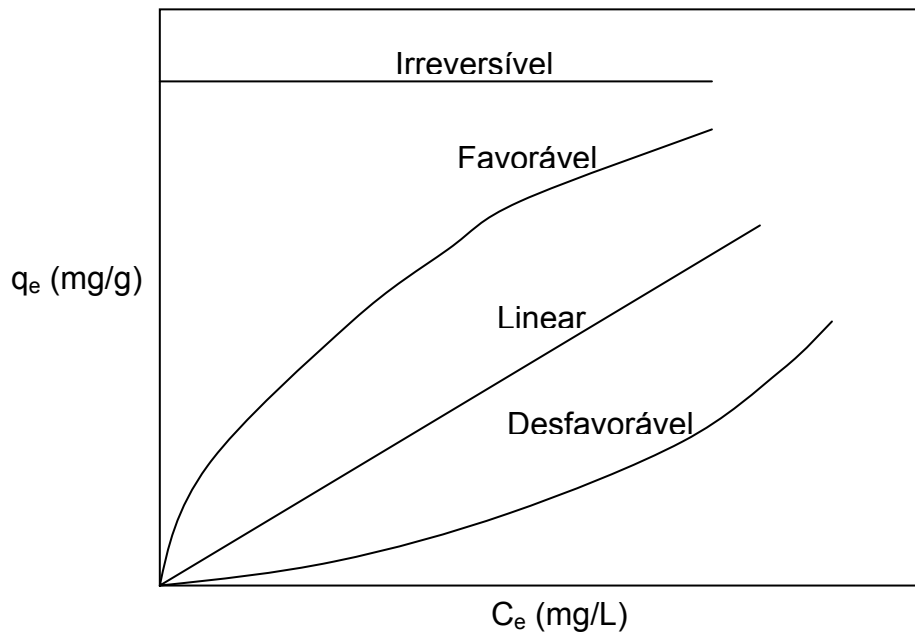


Figura 3.2 – Tipos de isotermas

Noll et al. (1992) e Slejko (1985) comentam que as isotermas de adsorção obtidas experimentalmente, são as mais usadas quando da elaboração de um projeto de uma unidade adsorvedora. De acordo com Slejko (1985) as isotermas experimentais são úteis porque descrevem a capacidade de adsorção para uma dada aplicação, possibilitando a escolha do adsorvente adequado e a determinação da quantidade de adsorvente a ser usada. Além disso, as isotermas desempenham uma função importante no processo de modelagem para a análise e projeto de sistemas de adsorção.

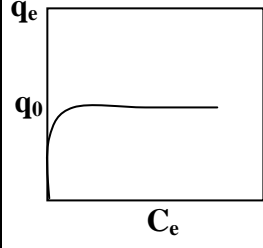
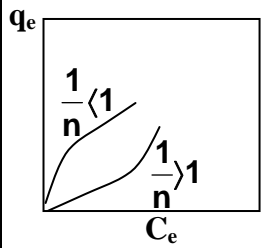
O tratamento dos dados de equilíbrio na adsorção, geralmente, começa com a seleção de um modelo adequado de isoterma e evolui para a determinação dos parâmetros ou constantes do modelo escolhido. Uma exata descrição matemática da capacidade de adsorção no equilíbrio, mesmo que empírica, é indispensável, pois

possibilita a predição de um modelo para um sistema de adsorção e comparação quantitativa do comportamento da adsorção para diferentes adsorventes ou para diversas condições de operação em um mesmo sistema (RODRIGUES, 2002).

Segundo Heumann (1997), Slejko (1985), McCabe et al. (1993) e outros autores, diversos modelos de isotermas de adsorção têm sido desenvolvidos, entretanto nenhum deles tem apresentado resultado satisfatório quando aplicado de forma geral. Um modelo de uma dada isoterma pode ajustar com precisão um conjunto de dados mas falhar totalmente com outro. Isto é compreensivo, pois os sistemas de adsorção são muito diferentes entre si, com características bem particulares e uma generalização é muito difícil.

Segundo Rodrigues (2002), dentre os diversos tipos de modelos para isotermas de adsorção, os mais usados são os de Langmuir e Freundlich. O Quadro 3.1 apresenta as equações e as curvas para cada modelo. Estes modelos, em geral, apresentam alguma base teórica, mas quando aplicados, na sua maioria, são ajustados de forma empírica a partir de dados experimentais para cada sistema em particular.

Quadro 3.1 – Tipos, equações e curvas de isotermas de adsorção.

Tipo	Equação	Curva
Langmuir	$q_e = \frac{q_0 \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$	
Freundlich	$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$	

Fonte: RODRIGUES, 2002

Os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich, como mostrado nos Quadro 3.1, são representados pelas Equações 6 e 7 respectivamente:

$$q_e = \frac{q_0 \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (6)$$

$$q_e = k_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (7)$$

nas quais  $q_e$  é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g),  $C_e$  é a concentração de equilíbrio (mg/L),  $q_0$  é concentração do adsorvato no adsorvente para uma cobertura total dos sítios disponíveis (mg/g),  $b$  (L/mg) é o coeficiente de adsorção de Langmuir,  $k_f$  (L.mg.g<sup>-1</sup>) é a constante de Freundlich e  $n$  é o expoente da isoterma de Freundlich.

Para o ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich, as equações são linearizadas, e em seguida determinados os parâmetros de cada equação, usando os dados experimentais obtidos nos ensaios das isotermas. As Equações 6 e 7 depois de linearizadas têm a forma das equações 8 e 9, respectivamente:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_0 \cdot b} + \frac{1}{q_0} C_e \quad (8)$$

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

### 3.7 TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS POR ADSORÇÃO

A utilização da adsorção para o tratamento de efluentes líquidos contendo metais pesados vem sendo estudada por diversos pesquisadores, como: Mohan et al. (2006), Spinelli et al. (2005), Rajeshwarisivaraj et al. (2001), Ricordel et al. (2001), Raymunoo-Piñero et al. (2000), Kobya et al. (2005), Puziy et al. (2004) Yu et al. (2000) e Wang et al. (2003). Entretanto, a complexidade e a interação de vários fatores e fenômenos físicos e químicos envolvidos, tornam necessário que estudos e investigações continuem sendo realizados, com o objetivo de se dispor de mais informações e resultados de desempenho desta técnica de tratamento. Nos parágrafos seguintes são apresentados alguns resultados obtidos nestes estudos.

Mohan et al. (2006) investigou um novo biosorvente para remover íons de metais tóxicos da água para consumo e das águas residuárias industriais, usando a

lignina, que é um sub-produto da fabricação do papel. A lignina foi caracterizada e utilizada na remoção do cobre e cádmio das soluções aquosas em sistemas singulares, binários e de multicomponentes. O estudo da adsorção foi conduzido em diferentes temperaturas, tamanhos das partículas de lignina, pH, relações sólido/líquido e em bateladas para determinar o equilíbrio e os parâmetros cinéticos. Os autores concluíram que a capacidade de adsorção da lignina decresce com o decréscimo da temperatura, que adsorção do cobre e do cádmio seguiram a cinética de pseudo-segunda ordem e que a capacidade de adsorção da lignina é superior a de muitos outros adsorventes e biosorventes utilizados para a remoção do Cu(II) e Cd(II) em sistemas singular e de multicomponentes.

Spinelli et al. (2005) estudaram a cinética e o equilíbrio da adsorção dos oxianions Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo sal de amônio quaternário de quitosana. Os autores concluíram que o sal de amônio quaternário reticulado foi efetivo como adsorvente para os oxianions Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) em solução aquosa, que o processo de adsorção do Cr (VI) e Se (VI) é dependente do pH e que o principal mecanismo de adsorção é a troca iônica entre os íons  $\text{Cl}^-$  da superfície do polímero pelos oxianions da solução.

O estudo das propriedades dos carvões ativados quimicamente na remoção por adsorção dos íons de cádmio foi tema do trabalho de Youssef et al. (2004). Neste trabalho os carvões ativados quimicamente foram preparados a partir de espiga de milho e ativados com ácido sulfúrico concentrado em temperaturas de 180-220 °C, e com cloreto de zinco a 600 °C. Os resultados mostraram que os carvões ativados com ácido sulfúrico têm uma área superficial na ordem de 200 m<sup>2</sup>/g e os ativados com cloreto de zinco têm área superficial de aproximadamente 700-900 m<sup>2</sup>/g. A concentração do carbono e do grupo funcional oxigênio, no carvão ativado/ácido sulfúrico, são mais elevadas do que estes ativados com cloreto de zinco. A adsorção do Cd(II) depende mais da química da superfície dos carvões ativados do que da área superficial específica. A presença de íons de metais leves tais como  $\text{Na}^+$ , provoca uma diminuição da adsorção dos íons de Cd(II) em carvão ativado. Concentrações altas de  $\text{Na}^+$  podem parar completamente a adsorção do Cd(II) em carvão ativado. A adsorção de íons de Cd(II) é controlada parcialmente pela difusão nos poros do carvão e depende da concentração dos íons de metal indicando mecanismo de primeira ordem.

Farajzadeh e Monji (2004) estudou a adsorção de cátions de metais pesados em farelo de trigo. Neste trabalho, os autores avaliaram a capacidade de adsorção

utilizando farelo de trigo como adsorvente in natura de metais pesados, tais como Cr(II), Hg(II), Pb (II), Cd(II), Cu(II) e Ni(II) e concluíram que 82% dos cátions, exceto o Ni(II), foram removidos da solução aquosa e que a taxa de adsorção é muito grande e a capacidade de troca de íon do farelo de trigo pelos cátions estudados é relativamente alta, podendo ser usada para remoção dos cátions numa faixa de miligramas/litros.

O estudo de um modelo complexo da remoção dos íons de metais pesados por carvão ativado foi feito por Puziy et al. (2004). Neste trabalho foi mostrado que a adsorção depende, em ordem de prioridade, do pH da solução e da concentração dos íons do metal pesado na solução. O processo de adsorção do metal foi descrito pelo modelo de complexação na superfície. Segundo os resultados, os autores concluíram que o modelo representava de forma coerente o sistema e que existia a formação de um único complexo na superfície com composição ( $\equiv\text{SOMe}^+$ ).

A remoção de metais pesados de efluentes líquidos através da adsorção utilizando aluminossilicatos foi objetivo de estudo de Aguiar et al. (2002). Neste estudo, os autores concluíram que a elevada eficiência de remoção dos metais pesados pelos aluminossilicatos mostra a potencialidade deste material, tanto em um processo contínuo quanto em batelada. As desvantagens encontradas no uso dos aluminossilicatos restringem-se basicamente, ao controle da acidez do efluente já que em pH extremamente ácido, ocorre o colapso da estrutura do aluminossilicato e no emprego de soluções muito concentradas, visto que foi observado uma redução na eficiência do processo de remoção com o aumento da concentração do metal.

Fungaro e Silva (2002) estudaram a utilização de zeólita sintetizada a partir de cinzas residuárias de carvão de uma usina termoelétrica, como adsorventes de metais pesados em água. Eles concluíram que é possível utilizar as zeólitas como eficientes trocadoras de íons para a remoção de cádmio, zinco e cobre de soluções aquosas. Observaram também que quanto mais fina era a partícula da zeólita, maior foi a capacidade de troca iônica.

Um estudo da cinética, da caracterização e do modelo da remoção dos metais pesados por adsorção em carvão proveniente da casca do amendoim foi feito por Ricordel et al. (2001). Neste estudo as características físicas e químicas foram determinadas e a eficiência de remoção dos metais foram avaliadas em ensaios em batelada como função do tamanho da partícula do adsorvente e da concentração do adsorvente. A cinética de adsorção foi acompanhada, baseada nas quantidades de metais adsorvidos em vários intervalos de tempo. O modelo da cinética e a curva da



isoterma também foram investigados. Os resultados mostram que  $Pb^{2+}$  tem melhor afinidade com o carvão do que  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  e a adsorção é muito dependente da distribuição do tamanho da partícula e da relação metal/carvão.

Yu et al. (2000) estudaram a remoção de cobre em solução aquosa por adsorção em serragem. Para isso foi usada a técnica em batelada. O equilíbrio da adsorção foi determinado em função do pH da solução, tempo de contato e concentrações iniciais do cobre na solução de 1, 5, 10, 25 e 50 mg/L. A capacidade de adsorção da serragem no equilíbrio para o cobre foi obtida usando os modelos de isoterma de Freundlich e Langmuir. Os resultados obtidos mostraram uma capacidade de adsorção do cobre pela serragem no equilíbrio em torno de 1,79 mg/g e que a máxima remoção aconteceu em pH próximo de 7,0.

A adsorção de metais pesados em meio aquoso por magnetita foi estudado por Ortiz (2000). Neste estudo o autor concluiu que o processo de adsorção em diversos valores de concentração inicial de metal, de pH e de temperatura do sistema apresentou concordância com os modelos teóricos de Langmuir e Freundlich. Os valores das constantes de Langmuir e Freundlich obtidos se encontram no intervalo esperado para sistemas de adsorção favoráveis, apresentando maior eficiência na remoção dos íons em soluções de metais, com valor de pH 6,0 e em sistemas de adsorção com temperatura de 30°C.

A revisão bibliográfica apresentada mostra que o uso da adsorção, como método de tratamento de efluentes líquidos contendo metais, tem sido alvo de estudo de diversos pesquisadores. Entretanto, o caráter de especificidade entre o adsorvato e adsorvente, leva a necessidade de ampliação deste estudo.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo proposto neste trabalho da adsorção do cobre e chumbo em carvão ativado comercial, seguiu as etapas descritas no diagrama apresentado na Figura 4.1, e foi desenvolvido no Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA) no Núcleo de Pesquisa Tecnológica (NPT) do Centro de Tecnologia (CTEC) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL) e o apoio do laboratório de análises da Central Analítica.

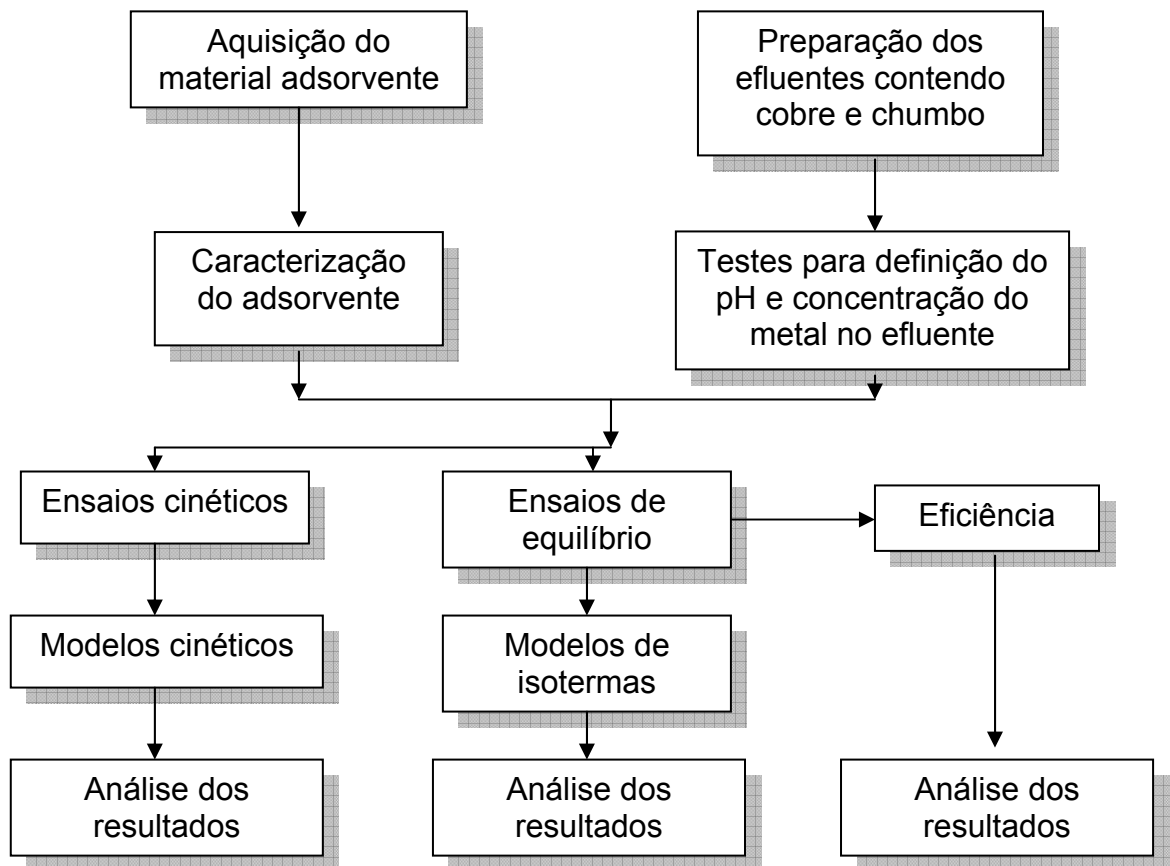


Figura 4.1 – Diagrama das etapas do estudo da adsorção do cobre e chumbo em carvão ativado.

### 4.1 ADSORVENTE

O material adsorvente utilizado nos experimentos foi carvão ativado comercial, fabricado a partir da casca do coco, doado pela Bahiacarbon Agro Industrial Ltda, indústria produtora de carvão ativado, localizada no município de Valença (BA).

Este adsorvente foi caracterizado para determinação de algumas propriedades físico-químicas e texturais, através de classificação granulométrica,

determinação de pH, área superficial específica e densidade real. Os resultados obtidos nesta caracterização são apresentados na Tabela 4.1. Os tópicos seguintes apresentam uma síntese dos métodos utilizados nestas determinações:

### **Análise Granulométrica**

A análise granulométrica foi realizada por peneiramento, usando um conjunto de peneiras e um vibrador de peneiras. Esta análise permitiu a determinação da distribuição granulométrica do carvão ativado por tamanho de partículas. A partir desta distribuição, objetivando-se ter um material adsorvente o mais homogêneo possível, foi escolhida uma faixa granulométrica a mais estreita possível, para a realização dos ensaios de adsorção. A faixa de diâmetro escolhida está apresentada na Tabela 4.1.

### **Características Texturais**

As características texturais do carvão (área superficial específica e densidade real) foram determinadas através da adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K em um equipamento Quantachrome Nova 1200, usando a técnica de BET, desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Materiais Carbonosos da Universidade Metodista de Piracicaba, através de parceria existente entre esta universidade e a UFAL.

### **pH**

O pH do carvão foi determinado usando o método descrito por Davini (1989), na qual 1 g de amostra de carvão é adicionada a 100 ml de água destilada em um béquer e fervida por 10 minutos. Após este tempo de fervura, a mistura era resfriada e realizava-se a leitura com um medidor de pH com eletrodo de vidro. O resultado obtido para a medida de pH está apresentado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Resultados da caracterização do carvão ativado.

<b>Propriedades</b>	<b>Valor</b>
Densidade real (g/cm <sup>3</sup> )	1,93
Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)	600
Diâmetro da partícula (mm)	0,71 - 1,71
pH	7,6

## 4.2 EFLUENTES COM COBRE E CHUMBO

Os efluentes usados neste estudo foram produzidos no próprio Laboratório de Saneamento Ambiental, tentando reproduzir efluentes reais contaminados por cobre e chumbo. Efluentes com concentrações iniciais variadas, foram obtidos através da dissolução dos sais nitrato de cobre e nitrato de chumbo PA, da marca Vetec, em água destilada. As concentrações usadas nos ensaios de adsorção são apresentadas na Tabela 4.2:

Tabela 4.2 - Concentrações iniciais dos metais nos efluentes.

Metal	Concentração (mg/L)
Cu <sup>++</sup>	10, 25, 60
Pb <sup>++</sup>	15; 25; 35

## 4.3 MEDIDA DA CONCENTRAÇÃO DO COBRE E CHUMBO

As concentrações do cobre e chumbo nos efluentes foram medidas através da técnica de espectrofotometria de absorção atômica com duplo feixe, usando um equipamento modelo CG AA 7000 BC, que fornece medida direta da concentração do metal no efluente. Essas medidas foram feitas no Laboratório da Central Analítica através de um convênio de cooperação entre o Laboratório de Saneamento Ambiental e este laboratório.

## 4.4 ENSAIOS CINÉTICOS

Os ensaios cinéticos foram realizados em batelada, com uma concentração de carvão ativado de 20 g/L. Um volume fixo de efluente (200 mL) com concentração do cobre e chumbo variando de acordo com os valores apresentados na Tabela 4.2 e pH igual a 2, 4 ou 6, foi colocado em contato com o carvão ativado em recipiente fechado (figura 4.2). O recipiente com a mistura foi mantido em agitação, por meio de uma mesa agitadora. Durante a agitação, amostras foram retiradas em intervalos de tempos pré-determinados até um tempo total do ensaio de 24 h, totalizando 9 ensaios para o cobre e 9 ensaios para o chumbo. Todas as amostras foram feitas em duplicata e filtradas. Em seguida foram medidas as concentrações do metal no filtrado. As concentrações encontradas foram usadas para determinar a capacidade

de adsorção em função do tempo para cada ensaio.

Os dados experimentais obtidos nestes ensaios cinéticos foram comparados com modelos cinéticos existentes, através de modelos de cinética de primeira ordem e pseudo-segunda ordem. As equações destes modelos são apresentadas nas Equações 1 a 5.

#### **4.5 ENSAIOS DE EQUILÍBRIO (ISOTERMAS DE ADSORÇÃO)**

Os dados para construção das isotermas de adsorção foram obtidos de ensaios em batelada, realizados em duplicata. Nestes ensaios uma concentração de carvão ativado variável (5, 10, 15, 20 e 25 g/L) foi colocada em contato com um volume fixo de efluente (0,2 L) com concentração inicial fixa de 25 mg/L de cobre ou chumbo e pH igual a 4 e 6, em um recipiente fechado numa temperatura constante e igual a 25 °C, mantido por ar condicionado. O recipiente contendo a mistura foi mantido sob agitação, por meio de uma mesa agitadora (figura 4.3), por um período de 24 horas, tempo suficiente para o sistema alcançar o equilíbrio. Todos os ensaios foram realizados em duplicata, totalizando 5 ensaios para o cobre e 5 ensaios para o chumbo.

Após este período, a solução foi filtrada e em seguida medida a concentração do metal no filtrado. A diferença entre a concentração inicial e a do equilíbrio (final) determina a massa de metal adsorvida em cada amostra de carvão. A capacidade de adsorção do carvão foi obtida dividindo-se a massa adsorvida pela massa de carvão, para cada ensaio. As isotermas de adsorção foram então construídas, usando-se os dados de capacidade de adsorção em função da concentração de equilíbrio. Os dados experimentais obtidos nos ensaios das isotermas de adsorção foram então comparados com os modelos de Langmuir e Freundlich, usando as Equações de 6 a 9.

#### **4.6 EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE COBRE E CHUMBO**

A eficiência de remoção do cobre e chumbo no efluente foi determinada usando os dados obtidos nos ensaios de equilíbrio e cinético respectivamente, na condição de saturação, através da Equação 10:

$$\text{Eficiência(\%)} = \left( \frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \cdot 100 \quad (10)$$

na qual  $C_0$  é a concentração inicial e  $C_e$  é a concentração de equilíbrio do metal na fase fluída.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A avaliação do tratamento de efluentes líquidos contendo cobre e chumbo por adsorção em carvão ativado, como proposto no objetivo, é feita através da análise dos resultados obtidos nos ensaios cinéticos e de equilíbrio (isotermas de adsorção). Estes ensaios foram realizados em condições pré-determinadas como descrito no item 4 e, tiveram como variáveis o pH da solução que simula o efluente contaminado e a concentração do metal nesta solução.

Os dados experimentais obtidos estão apresentados nas Tabelas de A.1 a A.3 do Anexo A, e, foram utilizados para calcular diversos parâmetros usados na construção de gráficos, que permitem um melhor entendimento da influência das variáveis estudadas no processo de tratamento proposto.

As Figuras de 5.1 a 5.6 mostram os resultados obtidos para a capacidade de adsorção, através das curvas cinéticas, para ensaios realizados com pH fixo e concentração inicial do metal na solução variável. Observa-se nestas figuras, de uma forma geral, tanto para o cobre quanto para o chumbo, que a capacidade de adsorção tende a aumentar com o aumento da concentração inicial do metal no efluente, independente do valor do pH. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que o aumento da concentração inicial da solução aumenta a disponibilidade na solução dos íons de cobre e chumbo, proporcionando assim uma maior ocupação de toda a área superficial específica disponível do adsorvente, no caso o carvão ativado, com área de  $600 \text{ m}^2/\text{g}$ . Resultados semelhantes a estes, também foram obtidos por outros autores como Dorris et al. (2000) e Meniai et al. (2005), que também estudaram o tratamento de efluentes contendo cobre por adsorção.

Ainda destas figuras, em especial das Figuras 5.1 e 5.2, que representam os ensaios realizados com  $\text{pH} = 2$ , observa-se que os resultados obtidos não estão bem definidos. Esse comportamento está relacionado ao fato de que a adsorção de metais pesados em pH abaixo de 3, não apresenta bons resultados, pois nesta faixa de pH os íons metálicos ficam muito instáveis e não são adsorvidos com facilidade pelo adsorvente (PUZIY et al., 2004; YU et al., 2000; WANG et al., 2003).

Yun et al. (2006) comentam ainda que em pH ácido a presença do  $\text{H}^+$  compete com o íon do metal na adsorção, pois com uma maior presença de íons  $\text{H}^+$  a superfície do adsorvente tende a ficar menos negativa, reduzindo assim a atração do íon metálico positivo pela superfície menos negativa do adsorvente. Este fato, portanto, pode ser comprovado pelo comportamento das curvas das Figuras 5.1 e

5.2, quando comparadas com as Figuras 5.3 a 5.6, indicando que a diminuição do pH provoca instabilidade e diminuição da capacidade de adsorção dos íons metálicos pelo carvão ativado.

Baseado neste comportamento, os resultados obtidos nos ensaios com pH = 2, a partir de agora, não serão mais usados nesta discussão, passando a ser alvo da discussão apenas os resultados dos ensaios com pH iguais a 4 e 6.

Analisando agora o comportamento da adsorção para cada íon estudado, observa-se nas Figuras de 5.3 a 5.6, que os dois metais apresentam capacidades de adsorção no equilíbrio, em torno de 1,2 mg/g, quando a concentração inicial é de 25 mg/L. Isto indica que a adsorção nas condições estudadas apresentou desempenho similar para os dois íons metálicos. Para as outras concentrações iniciais, como elas são diferentes para os dois metais, a comparação de desempenho fica prejudicada, pois como comentado anteriormente a concentração inicial tem significativa influência na capacidade de adsorção.

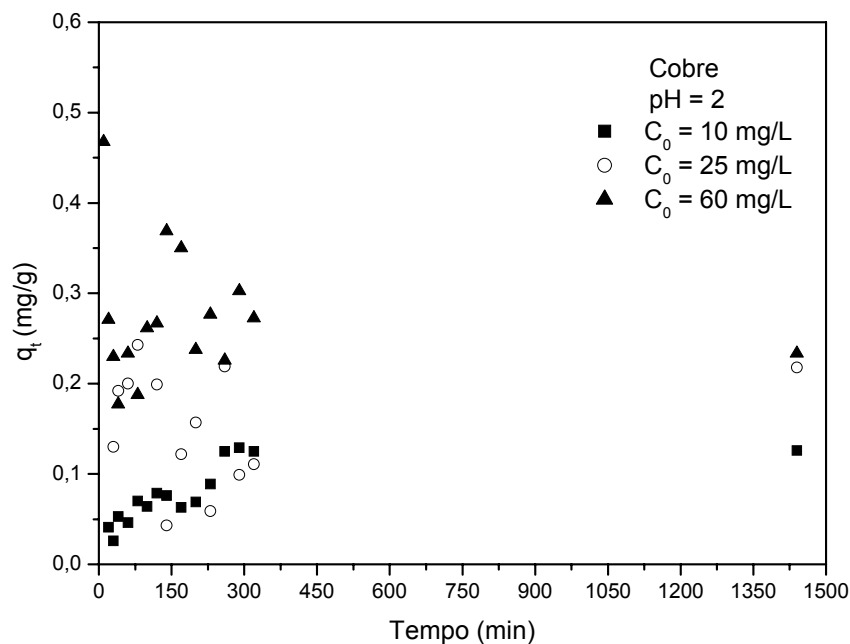


Figura 5.1 - Curvas da cinética de adsorção do cobre em carvão ativado com temperatura de 25 °C, pH de 2 e concentração de carvão de 20 g/L.



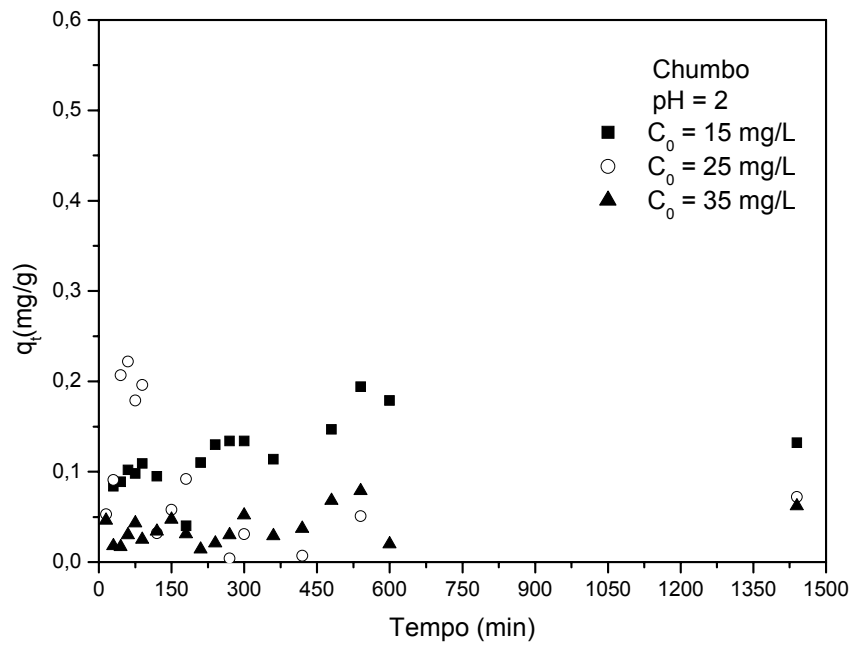


Figura 5.2 - Curvas de cinética de adsorção do chumbo em carvão ativado com temperatura de 25 °C, pH de 2 e concentração de carvão de 20 g/L.

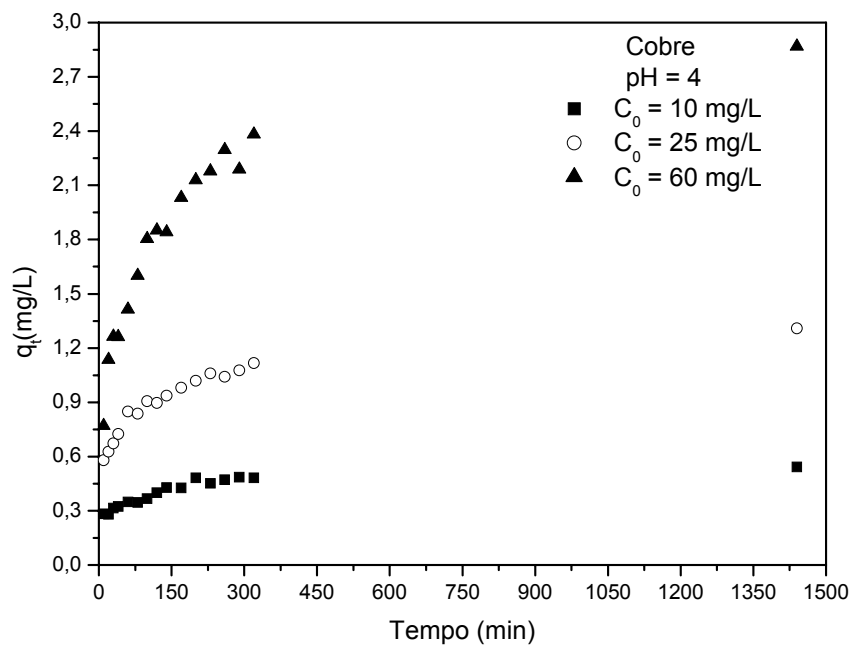


Figura 5.3 - Curvas da cinética de adsorção do cobre em carvão ativado com temperatura de 25 °C, pH de 4 e concentração de carvão de 20 g/L.

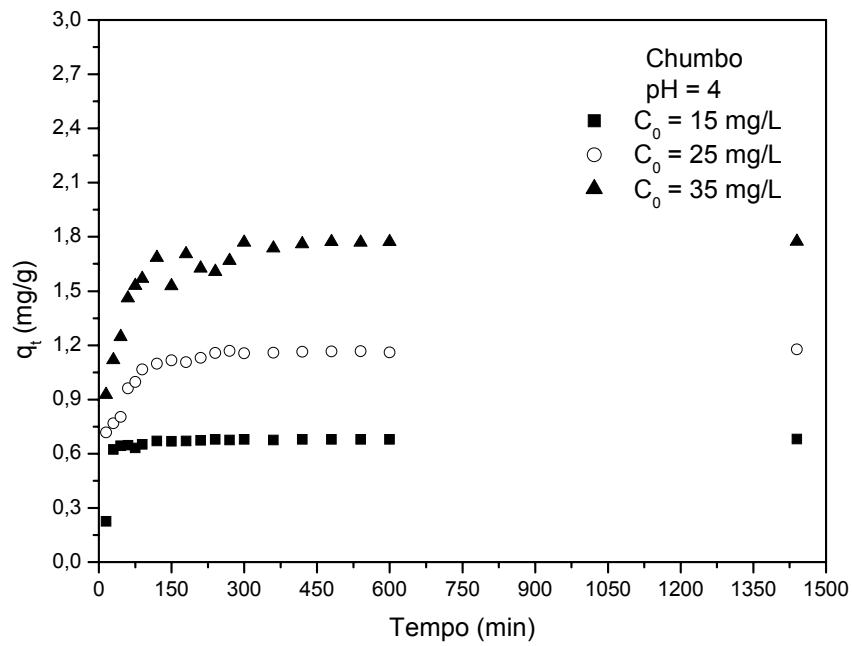


Figura 5.4 - Curvas de cinética de adsorção do chumbo em carvão ativado com temperatura de 25 °C, pH de 4 e concentração de carvão de 20 g/L.

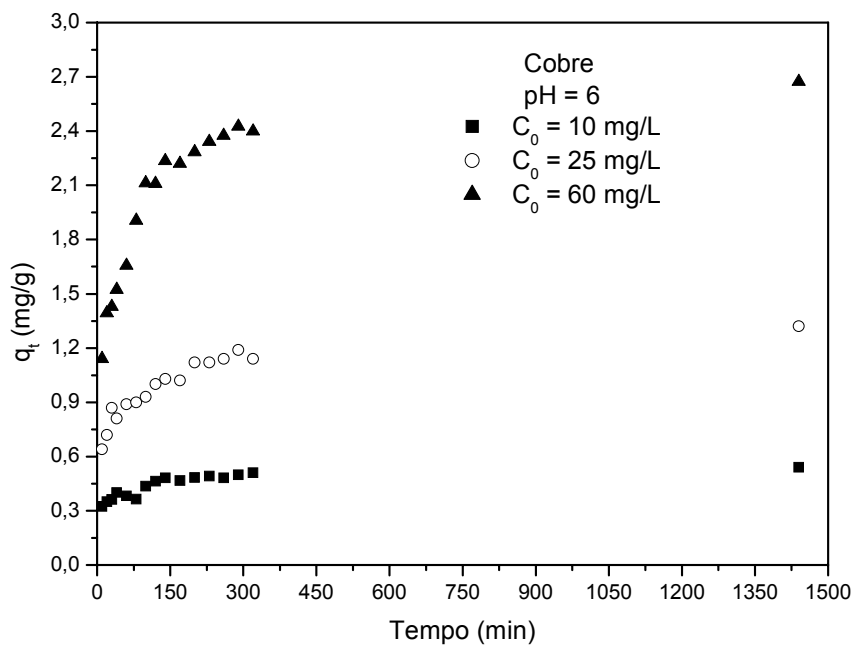


Figura 5.5 - Curvas da cinética de adsorção do cobre em carvão ativado com temperatura de 25 °C, pH de 6 e concentração de carvão de 20 g/L.

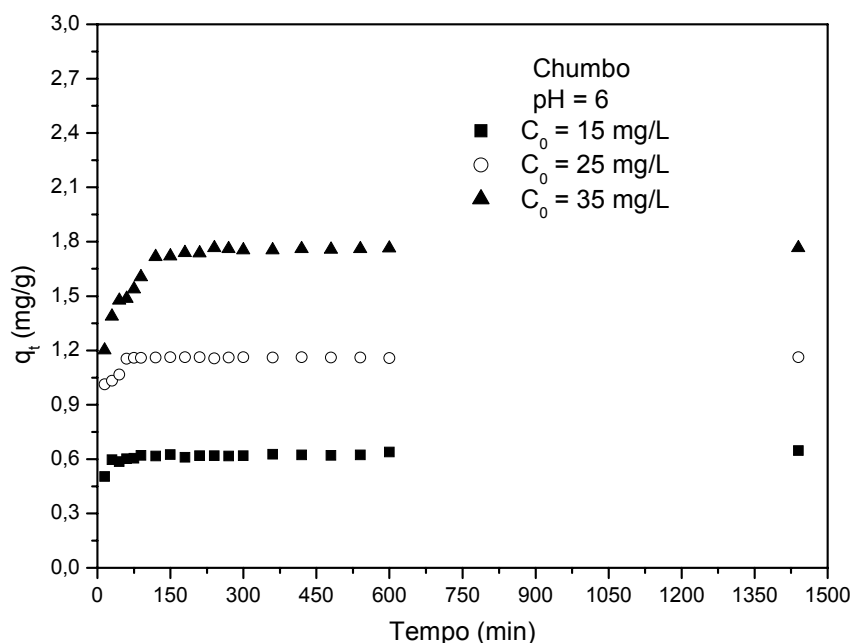


Figura 5.6 - Curvas de cinética de adsorção do chumbo em carvão ativado com temperatura de 25 °C, pH de 6 e concentração de carvão de 20 g/L.

As Figuras de 5.7 a 5.9 mostram os mesmos resultados dos ensaios cinéticos, porém organizados de outra maneira, possibilitando avaliar a influência do pH na capacidade de adsorção. A primeira observação a ser feita, é que como citado anteriormente, resultados para ensaios com pH = 2 já não aparecem mais, sendo avaliados apenas os resultados obtidos para valores de pH iguais a 4 e 6.

Observa-se na Figura 5.8, que os resultados obtidos para pH 4 e 6 não provocou significativa variação da capacidade de adsorção tanto para o cobre como para o chumbo, indicando que nestas condições o desempenho da adsorção é similar para os dois metais, sendo o valor da capacidade de adsorção no equilíbrio em torno de 1,2 mg/g. Este resultado apresenta concordância com diversos estudos encontrado na literatura, como os publicados por Meniai et al. (2005), Mohan (2006), Huixian et al. (2006) e Farajzadeh e Monji (2004). Estes autores apresentam resultados semelhantes para a adsorção de vários metais pesados, inclusive cobre e chumbo, e concluíram que a adsorção destes metais é significativamente favorecida quando o pH da solução está entre 3 e 6 e, apresenta as interações entre os metais e os grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente, como o principal mecanismo de retenção destes metais no adsorvente.

As Figuras 5.7 e 5.9 apresentam resultados similares aos obtidos na Figura 5.8, no que diz respeito à influência do pH na capacidade de adsorção, ou seja, a capacidade de adsorção não varia significativamente com a variação do pH entre 4 e 6. Entretanto, nas Figuras 5.7 e 5.9 as capacidade de adsorção apresentam

variação significativa quando avaliada para cada metal. Esta variação está relacionada ao fato de que nestes ensaios, as concentrações iniciais de cada metal foram diferentes, levando assim a desempenhos diferentes, conforme já discutido anteriormente.

Ainda com relação ao pH, a literatura apresenta que em soluções com pH acima de 6, a separação do metal da solução acontece através de dois mecanismos distintos, adsorção e complexação, a qual se dá pela formação de complexos entre o metal e os grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente (MENIAI et al., 2005; MOHAN, 2006; YUN et al., 2006; FARAJZADEH e MONJI, 2004; MATOS, 2003). Este comportamento foi observado em alguns ensaios preliminares realizados para a adsorção do cobre. Nestes ensaios, o pH não foi ajustado após a produção da solução, cujo valor era em torno de 7,5. Após a adição do carvão e a agitação foi observada, visualmente, a formação de complexos, provavelmente entre os íons cobre e os grupos hidroxilas presentes na superfície do carvão ativado. Esta complexação retira então o íon cobre da solução, resultado este que é semelhante ao obtido por Mohan et al. (2006), que avaliou o tratamento de cobre e observou que em pH acima de 6,3 há formação de complexos com cobre. Tendo em vista este comportamento e, sendo o objetivo deste estudo avaliar apenas o tratamento por adsorção, estes ensaios foram desconsiderados e não foram realizados novos ensaios com soluções com pH acima de 6, para ambos os metais.

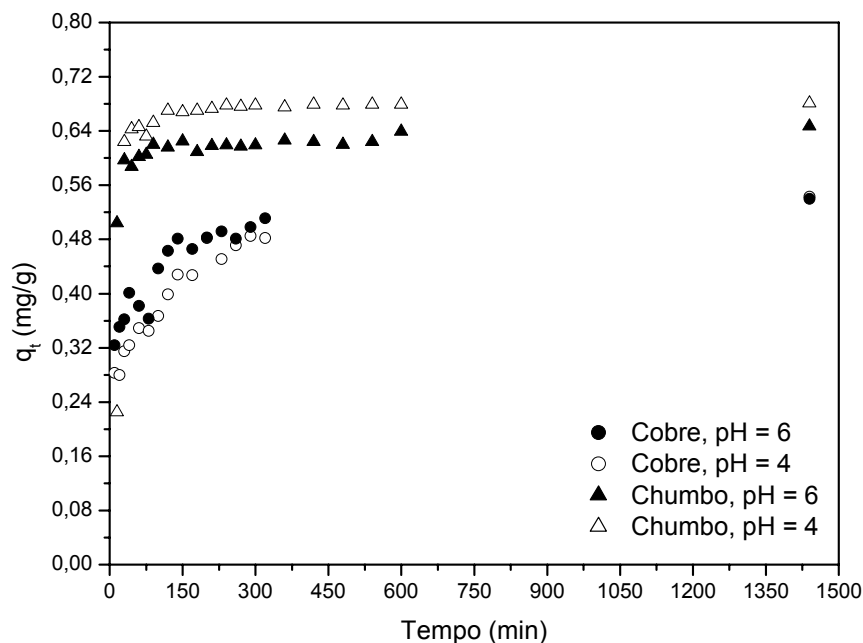


Figura 5.7 - Curvas da cinética de adsorção do cobre e chumbo em carvão ativado com temperatura de 25 °C, concentração de carvão de 20 g/L e concentrações iniciais de cobre e chumbo de 10 e 15 mg/L, respectivamente.

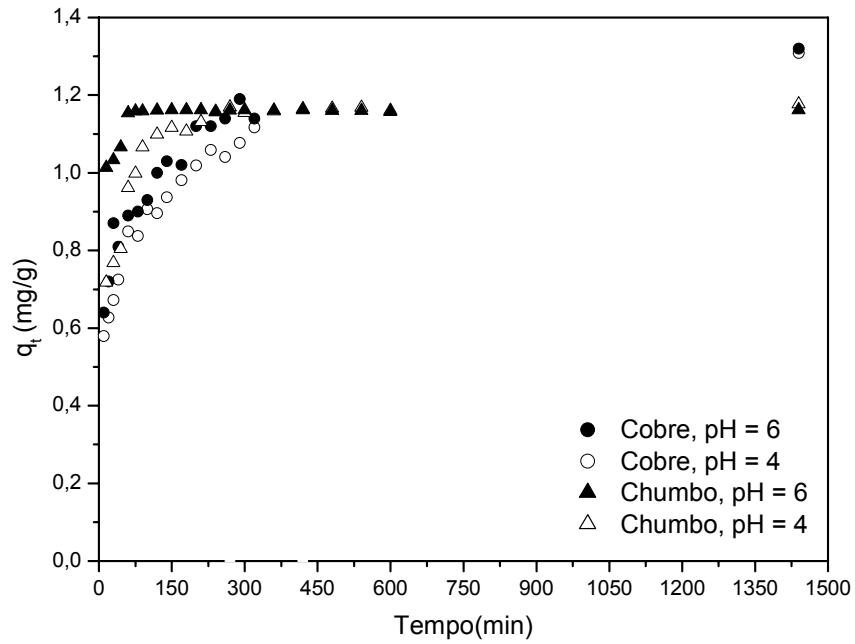


Figura 5.8 - Curvas da cinética de adsorção do cobre e chumbo em carvão ativado com temperatura de 25 °C, concentração de carvão de 20 g/L e concentrações iniciais de cobre e chumbo de 25 mg/L.

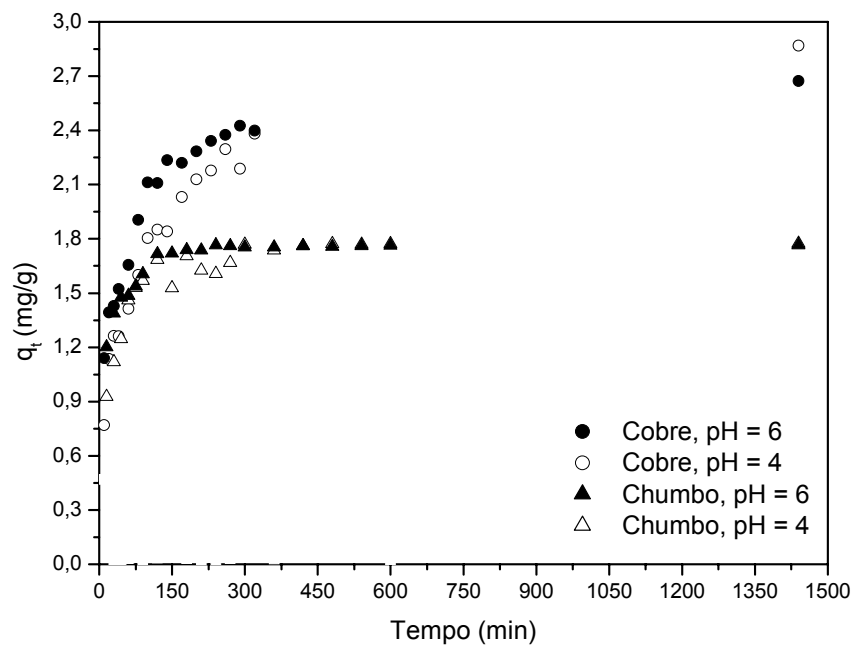


Figura 5.9 - Curvas da cinética de adsorção do cobre e chumbo em carvão ativado com temperatura de 25 °C, concentração de carvão de 20 g/L e concentrações iniciais de cobre e chumbo de 60 e 35 mg/L, respectivamente.

Após a análise da influência das variáveis do processo, pH e concentração inicial, na capacidade de adsorção, as curvas dos ensaios cinéticos foram avaliadas com o objetivo de se determinar o comportamento cinético do processo, bem como determinar que mecanismo controla a adsorção nas condições estudadas. Esta avaliação foi feita através dos modelos de cinética de primeira ordem e cinética de pseudo-segunda ordem. Outros modelos como o de difusão intrapartícula, difusão homogênea na superfície do adsorvente, difusão nos poros do adsorvente e difusão heterogênea são usados para descrever o transporte de solutos em adsorventes. Entretanto, a complexidade matemática destes modelos torna o seu uso prático, muitas vezes inviável. Do ponto de vista de projeto e aplicação prática, um modelo cinético que represente a transferência de massa de forma global é mais indicado, e nestes casos, os modelos de primeira ordem e pseudo-segunda ordem podem ser usados.

As Figuras de 5.10 a 5.13 e as Tabelas 5.1 e 5.2 apresentam os resultados obtidos para o ajuste linear do modelo de primeira ordem. Observa-se nestas figuras e tabelas, que apesar do coeficiente de correlação ( $R^2$ ) apresentar um valor acima de 0,90 para o cobre e 0,60 para a maioria dos ensaios com o chumbo, os valores de  $q_{e1}$  calculados pela Equação 2 são bem diferentes dos valores experimentais obtidos nos ensaios e, que foram usados nos ajustes lineares através da Equação 2. Este resultado é um indicativo de que o modelo de primeira ordem não é o mais adequado para representar a cinética dos ensaios realizados. Esta não adequação também pode ser observada nas Figuras de 5.18 a 5.21, que mostram as curvas cinéticas experimentais e as curvas dos ajustes ao modelo de primeira ordem.

As Figuras de 5.14 a 5.17 e as Tabelas 5.3 e 5.4 apresentam os resultados obtidos para o ajuste linear do modelo de pseudo-segunda ordem. Observa-se nestas figuras e tabelas, que os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) apresentaram valores igual ou próximo de um, indicando um alto grau de ajuste. Observa-se também, que os parâmetros  $q_{e2}$  e  $q_{e(\text{exp})}$  apresentam valores muito próximos entre si, indicando assim que o modelo de pseudo-segunda ordem é adequado para representar os dados cinéticos obtidos experimentalmente. Esta adequação também pode ser observada nas Figuras de 5.18 a 5.21, que mostram as curvas cinéticas experimentais e as curvas dos ajustes ao modelo de pseudo-segunda ordem.

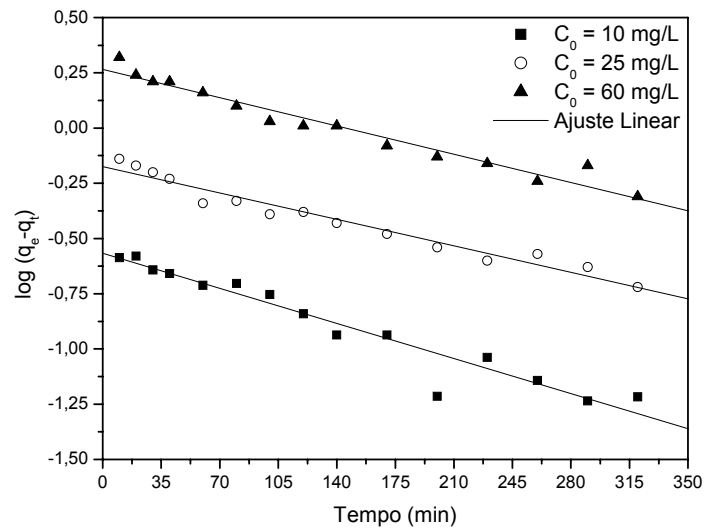


Figura 5.10 - Curvas de ajuste linear para o modelo de primeira ordem dos ensaios cinéticos da adsorção do cobre em carvão ativado: T de 25°C; pH de 4 e  $C_{\text{carvão}}$  de 20 g/L.

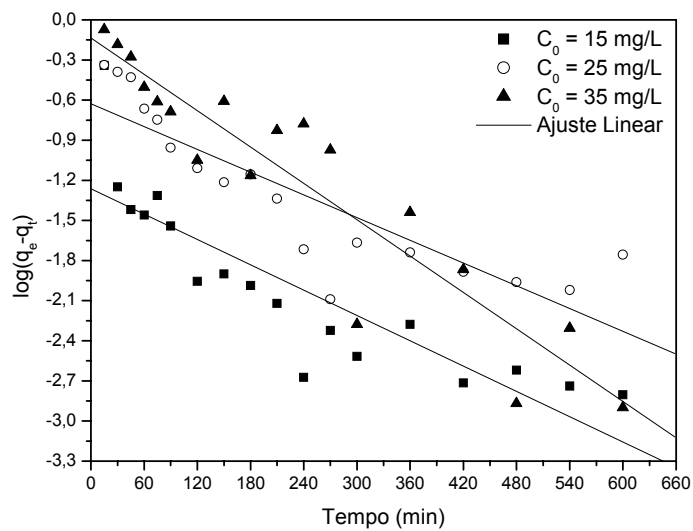


Figura 5.11 - Curvas de ajuste linear para o modelo de primeira ordem dos ensaios cinéticos da adsorção do chumbo em carvão ativado: T de 25°C; pH de 4 e  $C_{\text{carvão}}$  de 20g/L.

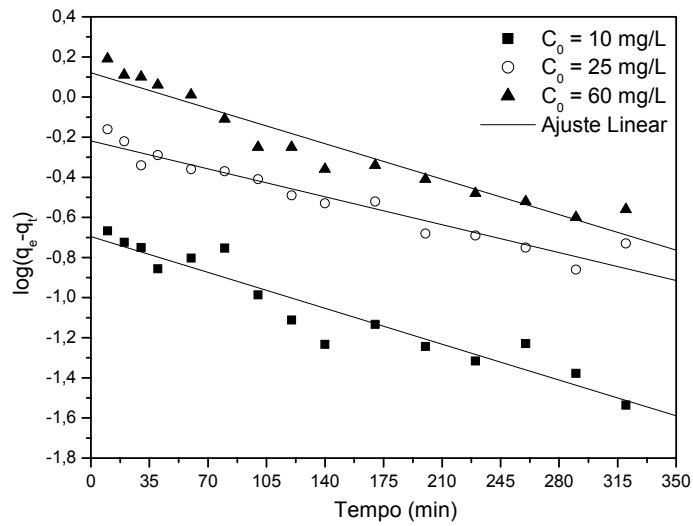


Figura 5.12 - Curvas de ajuste linear para o modelo de primeira ordem dos ensaios cinéticos da adsorção do cobre em carvão ativado: T de 25°C; pH de 6 e  $C_{\text{carvão}}$  de 20 g/L.

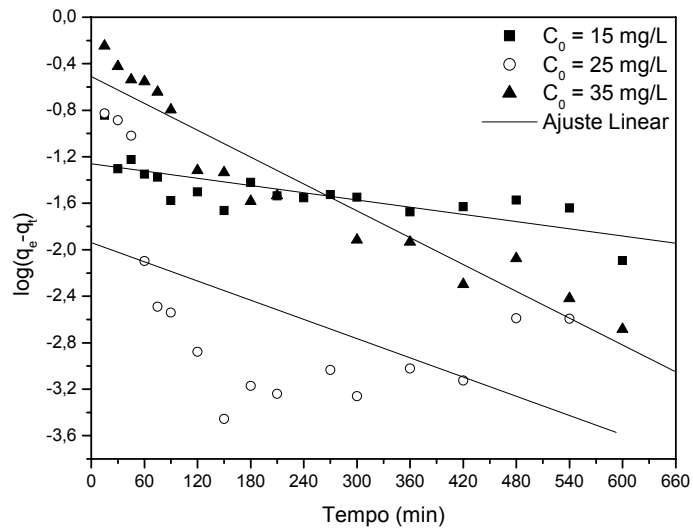


Figura 5.13 - Curvas de ajuste linear para o modelo de primeira ordem dos ensaios cinéticos da adsorção do chumbo em carvão ativado: T de 25°C; pH de 6 e  $C_{\text{carvão}}$  de 20g/L.



Tabela 5.1 - Parâmetros de ajuste linear de primeira ordem para ensaios cinéticos da adsorção do cobre e chumbo em carvão ativado: T de 25°C; pH de 4 e  $C_{\text{carvão}}$  de 20g/L.

Parâmetro	Cobre		
	$C_0$ (mg/L)		
	10	25	60
$q_{e(\text{exp})}$ (mg/g)	0,543	1,309	2,869
$q_{e1}$ (mg/g)	0,272	0,672	1,842
$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$5,30 \times 10^{-3}$	$3,92 \times 10^{-3}$	$4,14 \times 10^{-3}$
$R^2$	0,933	0,961	0,955
Parâmetro	Chumbo		
	$C_0$ (mg/L)		
	15	25	35
$q_{e(\text{exp})}$ (mg/g)	0,681	1,177	1,773
$q_{e1}$ (mg/g)	0,037	0,236	0,732
$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$6,22 \times 10^{-3}$	$6,45 \times 10^{-3}$	$1,04 \times 10^{-2}$
$R^2$	0,815	0,758	0,863

Tabela 5.2 - Parâmetros de ajuste linear de primeira ordem para ensaios cinéticos da adsorção do cobre e chumbo em carvão ativado: T de 25°C; pH de 6 e  $C_{\text{carvão}}$  de 20g/L.

Parâmetro	Cobre		
	$C_0$ (mg/L)		
	10	25	60
$q_{e(\text{exp})}$ (mg/g)	0,543	1,309	2,869
$q_{e1}$ (mg/g)	0,272	0,602	1,316
$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$5,30 \times 10^{-3}$	$4,61 \times 10^{-3}$	$5,75 \times 10^{-3}$
$R^2$	0,906	0,934	0,932
Parâmetro	Chumbo		
	$C_0$ (mg/L)		
	15	25	35
$q_{e(\text{exp})}$ (mg/g)	0,681	1,177	1,773
$q_{e1}$ (mg/g)	0,046	0,015	0,309
$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$1,84 \times 10^{-3}$	$6,45 \times 10^{-3}$	$8,98 \times 10^{-3}$
$R^2$	0,618	0,284	0,911

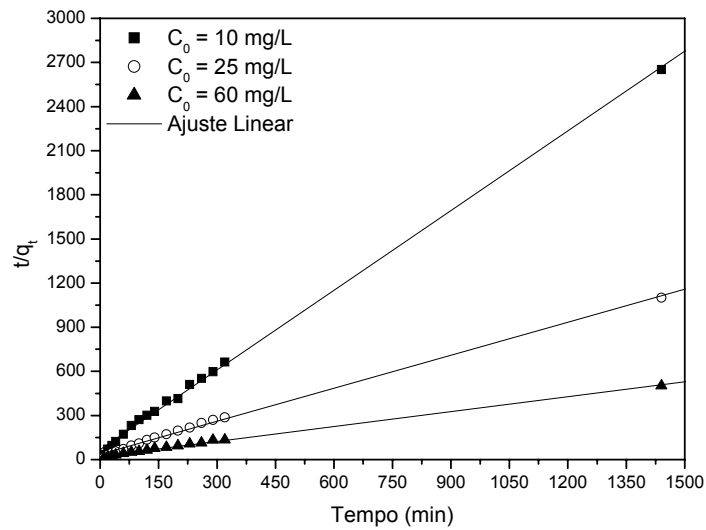


Figura 5.14 - Curvas de ajuste linear para o modelo de pseudo-segunda ordem dos ensaios cinéticos da adsorção do cobre em carvão ativado: T de 25 °C; pH de 4 e  $C_{\text{carvão}}$  de 20 g/L.

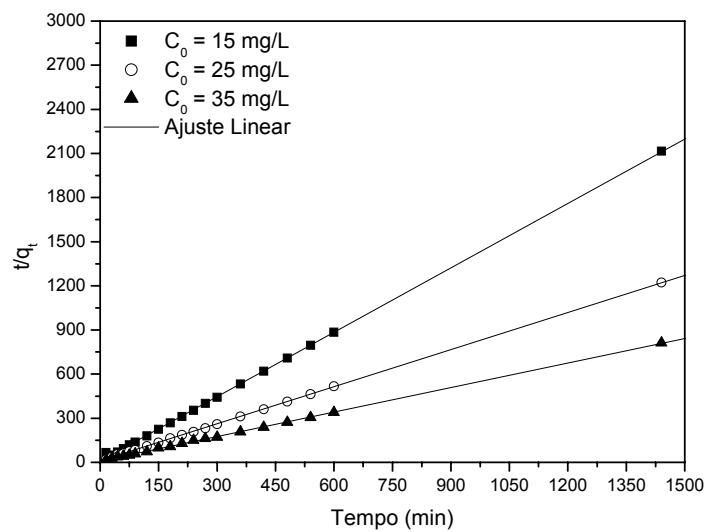


Figura 5.15 - Curvas de ajuste linear para o modelo de pseudo-segunda ordem dos ensaios cinéticos da adsorção do chumbo em carvão ativado: T de 25 °C; pH de 4 e  $C_{\text{carvão}}$  de 20 g/L.

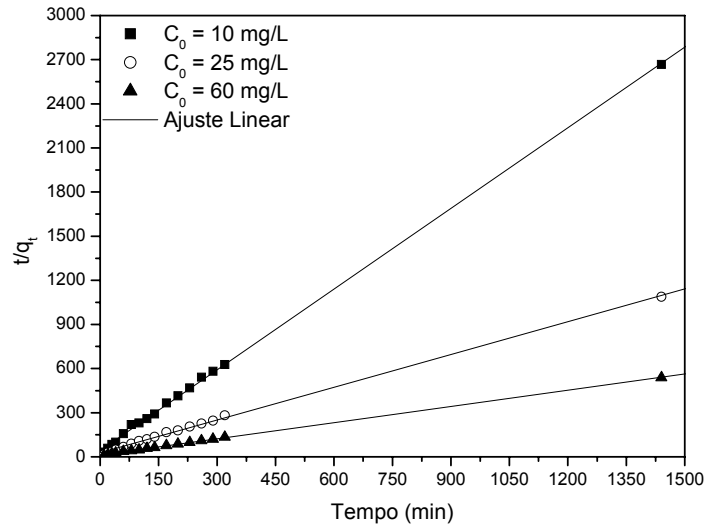


Figura 5.16 - Curvas de ajuste linear para o modelo de pseudo-segunda ordem dos ensaios cinéticos da adsorção do cobre em carvão ativado: T de 25 °C; pH de 6 e  $C_{\text{carvão}}$  de 20 g/L.

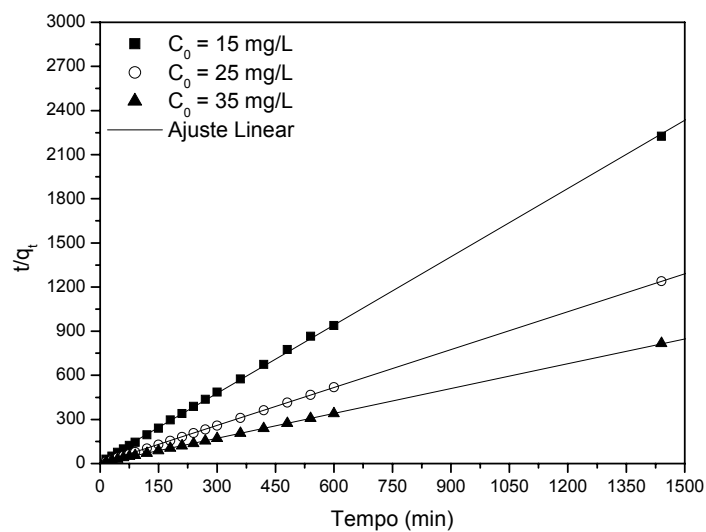


Figura 5.17 - Curvas de ajuste linear para o modelo de pseudo-segunda ordem dos ensaios cinéticos da adsorção do chumbo em carvão ativado: T de 25 °C; pH de 6 e  $C_{\text{carvão}}$  de 20 g/L.

Tabela 5.3 - Parâmetros de ajuste linear de pseudo-segunda ordem para ensaios cinéticos da adsorção dos metais em carvão ativado: T de 25°C; pH de 4 e  $C_{\text{carvão}}$  de 20g/L.

Parâmetro	Cobre		
	$C_0$ (mg/L)		
	10	25	60
$q_{e(\text{exp})}$ (mg/g)	0,543	1,309	2,869
$q_{e2}$ (mg/g)	0,554	1,336	2,964
$k_2$ (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	$4,83 \times 10^{-2}$	$1,56 \times 10^{-2}$	$5,12 \times 10^{-3}$
$R^2$	0,999	0,997	0,996
Parâmetro	Chumbo		
	$C_0$ (mg/L)		
	15	25	35
$q_{e(\text{exp})}$ (mg/g)	0,681	1,177	1,773
$q_{e2}$ (mg/g)	0,685	1,189	1,799
$k_2$ (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	$2,55 \times 10^{-1}$	$7,32 \times 10^{-2}$	$3,68 \times 10^{-2}$
$R^2$	1,000	1,000	1,000

Tabela 5.4 - Parâmetros de ajuste linear de pseudo-segunda ordem para ensaios cinéticos da adsorção dos metais em carvão ativado: T de 25°C; pH de 6 e  $C_{\text{carvão}}$  de 20g/L.

Parâmetro	Cobre		
	$C_0$ (mg/L)		
	10	25	60
$q_{e(\text{exp})}$ (mg/g)	0,540	1,324	2,674
$q_{e2}$ (mg/g)	0,546	1,346	2,722
$k_2$ (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	$8,04 \times 10^{-2}$	$2,12 \times 10^{-2}$	$4,00 \times 10^{-3}$
$R^2$	0,999	0,998	1,000
Parâmetro	Chumbo		
	$C_0$ (mg/L)		
	15	25	35
$q_{e(\text{exp})}$ (mg/g)	0,647	1,162	1,765
$q_{e2}$ (mg/g)	0,646	1,163	1,778
$k_2$ (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	$1,81 \times 10^{-1}$	$7,05 \times 10^{-1}$	$8,85 \times 10^{-2}$
$R^2$	1,000	1,000	1,000

Estes resultados mostram que dos dois modelos testados, o modelo de pseudo-segunda ordem foi o mais adequado para os ensaios realizados. Esta constatação também foi observada em outros estudos apresentados na literatura, tais como os estudos de Şengil e Özacar (2005) e Ho e McKay (1999 a e b). Nestes trabalhos observa-se pelas curvas e resultados apresentados, que o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou maior correlação com os dados experimentais, indicando que a cinética é de pseudo-segunda ordem.

O comportamento de cinética de pseudo-segunda ordem para os dados experimentais, indica que o tipo principal de mecanismo que controla a adsorção dos metais, cobre e chumbo, sobre o carvão ativado é a reação química, que ocorre entre estes metais e os grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado.

Observa-se nas Figuras de 5.18 a 5.21, que o tempo para alcançar o equilíbrio aumentou com o aumento da concentração inicial da solução. Este comportamento foi similar para os dois metais estudados, sendo este efeito mais significativo para os ensaios com cobre. Este comportamento pode estar relacionado com a transferência de massa do metal presente na solução para a superfície e interior do adsorvente. Nas soluções com maior concentração inicial, a maior disponibilidade de íons do metal faz com que inicialmente toda a superfície externa do adsorvente seja coberta pelo metal e após esta cobertura o metal começa a penetrar no interior do adsorvente, levando assim à necessidade de um maior tempo para se alcançar o equilíbrio.

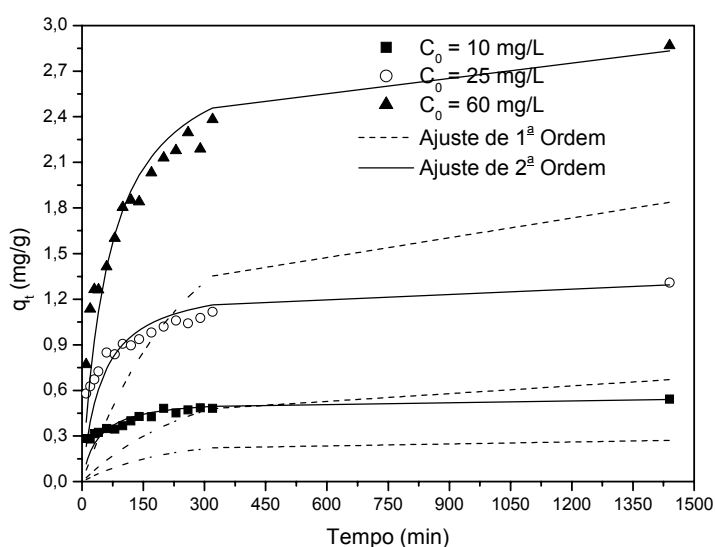


Figura 5.18 - Curvas experimentais dos ensaios cinéticos da adsorção do cobre em carvão ativado e respectivos ajustes aos modelos de primeira e pseudo-segunda ordem: T de 25 °C; pH de 4 e  $C_{\text{carvão}}$  de 20 g/L.

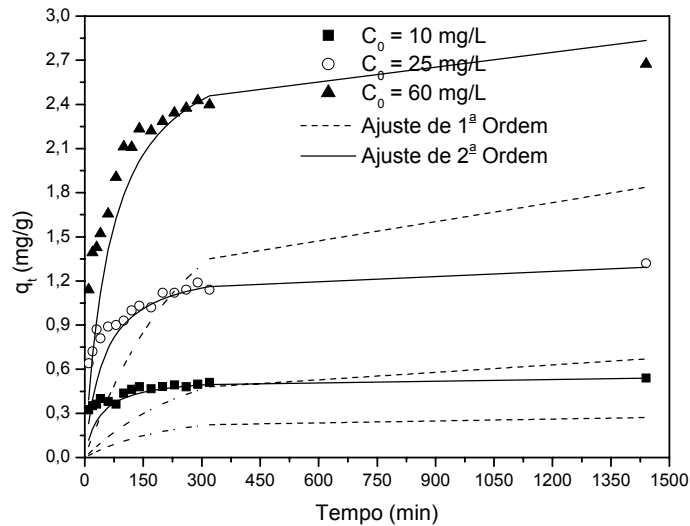


Figura 5.19 - Curvas experimentais dos ensaios cinéticos da adsorção do cobre em carvão ativado e respectivos ajustes aos modelos de primeira e pseudo-segunda ordem: T de 25 °C; pH de 6 e  $C_{\text{carvão}}$  de 20 g/L.

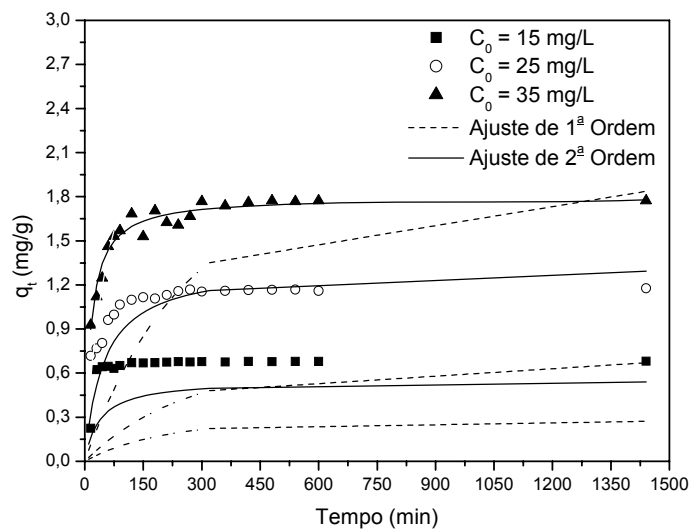


Figura 5.20 - Curvas experimentais dos ensaios cinéticos da adsorção do chumbo em carvão ativado e respectivos ajustes aos modelos de primeira e pseudo-segunda ordem: T de 25 °C; pH de 4 e  $C_{\text{carvão}}$  de 20 g/L.

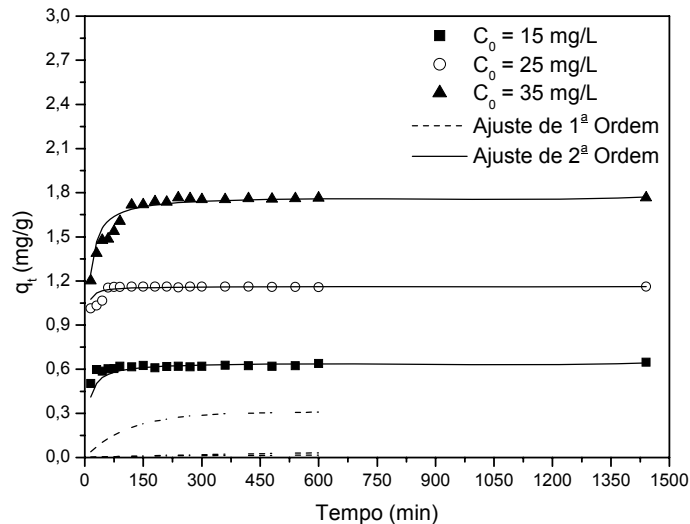


Figura 5.21 - Curvas experimentais dos ensaios cinéticos da adsorção do chumbo em carvão ativado e respectivos ajustes aos modelos de primeira e pseudo-segunda ordem: T de 25 °C; pH de 6 e  $C_{\text{carvão}}$  de 20 g/L.

O estudo de equilíbrio dos ensaios de adsorção foi realizado através das isotermas de adsorção. Dentre os diversos modelos de isotermas encontrados na literatura, os mais comumente usados são os de Langmuir e Freundlich, Equações 6 e 7, respectivamente, que de uma forma geral apresentam coerência com os dados experimentais para este tipo de adsorção.

As Figuras 5.22 e 5.23 e a Tabela 5.5 apresentam os resultados obtidos para o ajuste linear dos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich, usando as Equações 8 e 9, respectivamente, para os ensaios com o íon cobre. Observa-se nestas figuras e tabela, que o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) apresenta um valor superior a 0,90.

Estes resultados mostram que de uma forma geral, os dois modelos apresentam significativa correlação com os dados experimentais, sendo o modelo de Langmuir o que apresentou o melhor ajuste. Estes resultados indicam que para as condições estudadas, o modelo de Langmuir pode ser usado para prever a capacidade máxima de adsorção do cobre sobre o carvão ativado, com significativo grau de certeza. Estes resultados são importantes, pois são estes modelos que são usados para projeto de sistemas de tratamento de efluentes por adsorção.

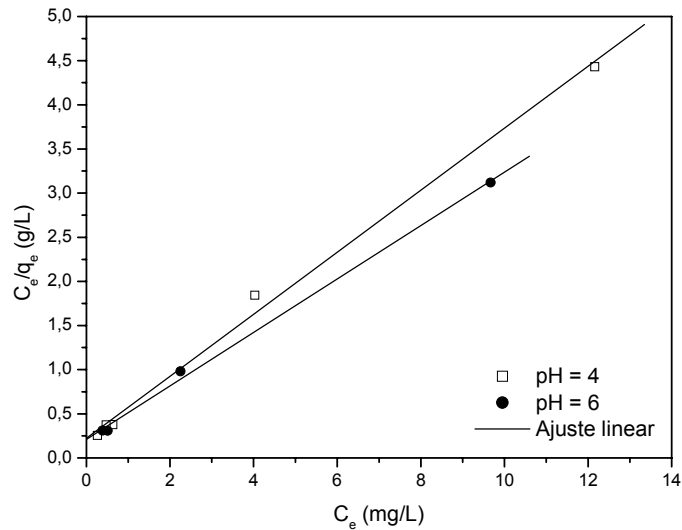


Figura 5.22 - Ajuste linear para a isoterma de adsorção do cobre em carvão ativado, usando o modelo de Langmuir: T de 25 °C e  $C_{\text{carvão}}$  de 20 g/L.

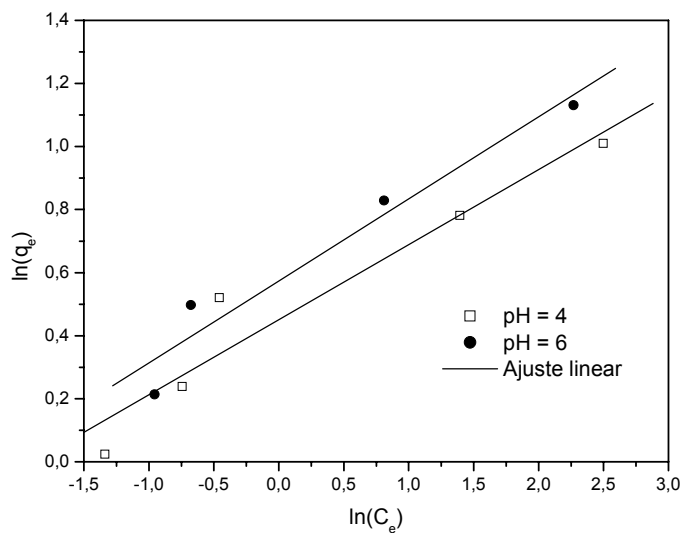


Figura 5.23 - Ajuste linear para a isoterma de adsorção do cobre em carvão ativado, usando o modelo de Freundlich: T de 25 °C e  $C_{\text{carvão}}$  de 20 mg/L.

Tabela 5.5 - Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich, Equações 8 e 9, respectivamente, obtidos a partir do ajuste linear destes modelos.

pH	Langmuir			Freundlich		
	$Q_0$ (mg/g)	$b$ (L/mg)	$R^2$	$k_f$ ( $L^{1/n} \cdot \text{mg}^{(1-1/n)} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$n$ (-)	$R^2$
4	2,847	1,578	0,996	1,718	4,207	0,927
6	3,304	1,435	0,998	1,775	3,843	0,957



A adequação dos modelos de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais obtidos, também pode ser observada nas Figuras 5.24 e 5.25, que mostram as curvas das isotermas de adsorção experimentais e as curvas previstas pelos modelos de Langmuir e Freundlich. A Tabela 5.6 apresenta uma comparação dos resultados experimentais e previstos pelo modelo de Langmuir. Estes resultados mostram que existe coerência entre o valor previsto e os valores experimentais, confirmando assim a validade do modelo usado.

Tabela 5.6 - Capacidade de adsorção para o cobre na saturação dos ensaios cinéticos, de equilíbrio e estimados pelos modelos de pseudo-segunda ordem e de Langmuir: T de 25 °C;  $C_{Cu}^{inicial}$  de 25 mg/L e  $C_{carvão}$  de 20 g/L.

pH	Ensaio cinéticos		Ensaio de equilíbrio	
	Experimental	Modelo	Experimental	Modelo
4	1,31	1,29	1,27	1,59
6	1,32	1,31	1,24	1,38

Os resultados obtidos permitem ainda, classificar o tipo de isoterma encontrada, que de acordo com a Figura 3.2 é do tipo favorável, indicando que a capacidade de adsorção tende a ser alta para uma baixa concentração de equilíbrio. Fernandes (2005) comenta que esta classificação pode ser feita através da grandeza do expoente  $n$  do modelo de Freundlich, pois quando  $n$  está na faixa de 2 a 10, a adsorção é considerada favorável. Como os valores obtidos para  $n$  apresentados na Tabela 5.5 foram de 4,207 e 3,843 para valores de pH iguais a 4 e 6, respectivamente, pode-se confirmar mais uma vez se tratar de uma isoterma do tipo favorável.

Os resultados apresentados para o estudo do equilíbrio referem-se apenas a adsorção do íon cobre não sendo apresentados àqueles referentes à adsorção do íon chumbo. A não apresentação das isotermas para os ensaios com chumbo, decorre do fato de que houveram problemas no sistema de medida da concentração das soluções com chumbo, inviabilizando assim estas medidas.

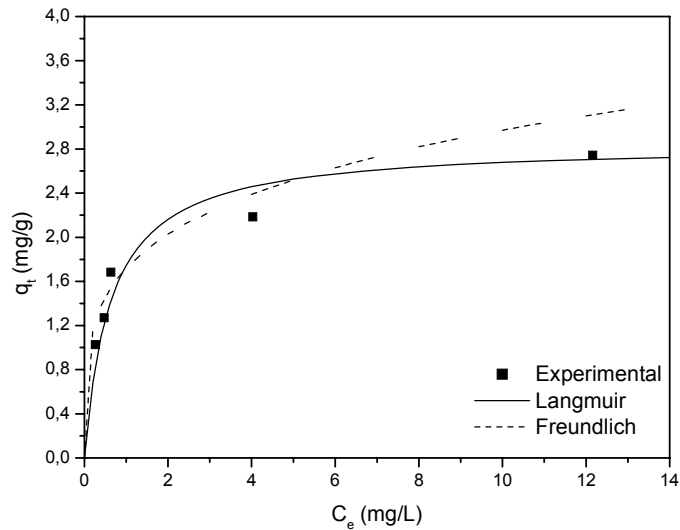


Figura 5.24 - Curvas experimentais dos ensaios de equilíbrio da adsorção do cobre em carvão ativado e respectivos ajustes aos modelos de Langmuir e Freundlich: T de 25 °C, pH de 4,  $C_{Cu}^{inicial}$  de 25 mg/L e  $C_{carvão}$  de 20 g/L

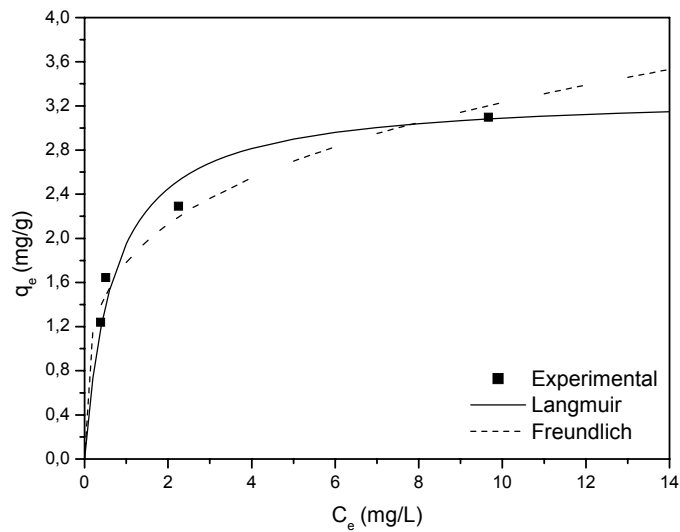


Figura 5.25 - Curvas experimentais dos ensaios de equilíbrio da adsorção do cobre em carvão ativado e respectivos ajustes aos modelos de Langmuir e Freundlich: T de 25 °C, pH de 6,  $C_{Cu}^{inicial}$  de 25 mg/L e  $C_{carvão}$  de 20 g/L

Os resultados obtidos nos ensaios das isotermas de adsorção foram usados também para o cálculo da eficiência de remoção do cobre na condição de saturação. A Figura 5.26 mostra a eficiência de remoção do cobre em função da concentração de carvão ativado usada na adsorção, calculada pela Equação 10. Observa-se nesta

figura, que o aumento da concentração de carvão leva a um aumento da eficiência de remoção do cobre.

Este resultado já era esperado e está relacionado ao fato de que quanto maior for a massa de adsorvente maior será a disponibilidade para a adsorção do cobre. Entretanto, observa-se nesta mesma figura, que a partir de uma concentração de carvão superior a 15 g/L a eficiência permaneceu praticamente constante, independente do valor do pH estudado. Este comportamento indica a possibilidade da existência de um valor ideal para a concentração de carvão ativado a ser usado na adsorção do cobre. O resultado é importante porque indica a possibilidade de economia no uso de carvão ativado. Destes resultados, observa-se também que o processo de tratamento de efluentes contendo cobre por adsorção em carvão ativado, pode ser usado com significativo grau de eficiência, com valores acima de 90%.

Apesar dos ensaios das isotermas do chumbo não terem sido realizados, é possível obter uma avaliação da eficiência de remoção do chumbo, usando os resultados obtidos nos ensaios cinéticos, na condição de saturação, definida como sendo a amostra coletada com 24 horas de ensaios. A Figura 5.27 apresenta estes resultados, calculados pela Equação 10. Observa-se nesta figura, que a eficiência não variou significativamente com o aumento da concentração inicial de chumbo, para uma concentração fixa de carvão ativado de 20 g/L. Observa-se também, que os valores de eficiência são semelhantes aos resultados obtidos para o cobre com a mesma concentração de carvão ativado. Assim, também para o chumbo, o comportamento obtido para a eficiência indica que este tipo de tratamento pode ser usado para a retirada deste metal presente em efluentes, com um significativo grau de eficiência, obtendo-se valores acima de 90%.

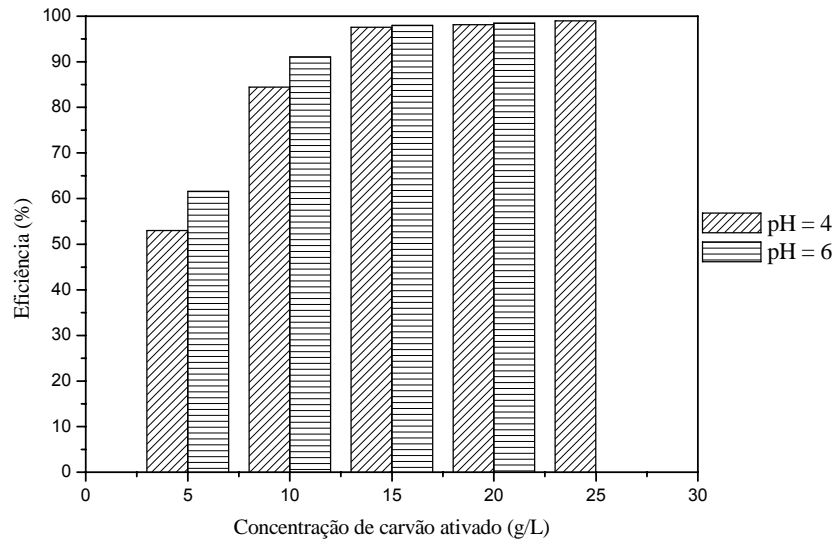


Figura 5.26 - Eficiência de remoção do cobre em função da concentração de carvão ativado:  $C_{Cu}^{inicial}$  de 25 mg/L e T de 25 °C.

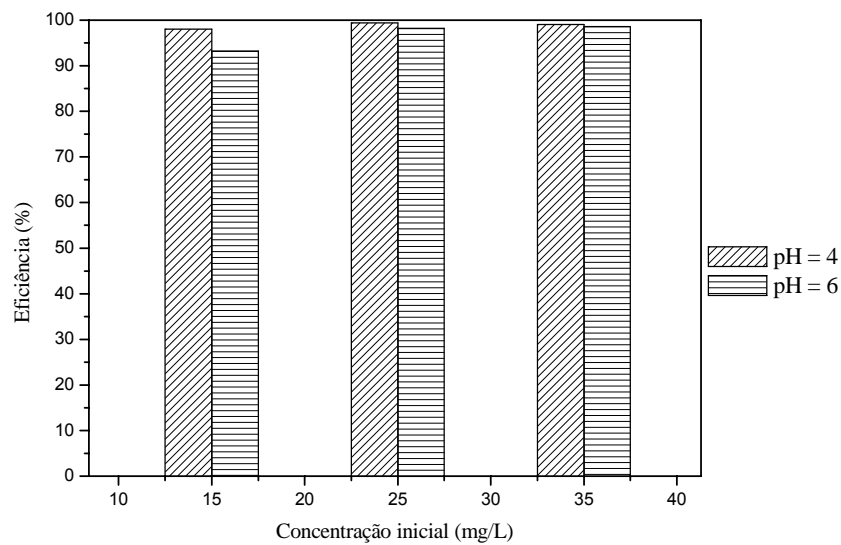


Figura 5.27 - Eficiência de remoção do chumbo em função da sua concentração inicial no efluente:  $C_{carvão}$  de 20 g/L e T de 25 °C.

## 6 CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo, estudar o tratamento de efluentes contaminados por cobre e chumbo, através da adsorção em carvão ativado comercial. Assim, com base nos resultados obtidos, as seguintes conclusões podem ser apresentadas:

- a) Os métodos empregados mostraram-se adequados, tendo em vista que os resultados obtidos permitiram fazer uma avaliação clara e consistente, do desempenho da adsorção como técnica de tratamento para efluentes contaminados com metais pesados;
- b) A concentração inicial do metal no efluente, tanto para o cobre quanto para o chumbo, apresentou significativa influência na capacidade de adsorção do carvão ativado, aumentando a capacidade de adsorção com o aumento da concentração inicial do metal, independente do pH da solução;
- c) A adsorção do cobre e chumbo em soluções com pH de 2 não apresentou resultados consistentes, devido à instabilidade que este pH provoca nos metais, indicando assim que a adsorção destes metais em soluções com pH de 2 não é recomendada;
- d) Os resultados das capacidades de adsorção tanto para o cobre como para o chumbo, não foram significativamente influenciados pela variação do pH entre 4 e 6;
- e) Os resultados obtidos mostram que a adsorção do cobre e chumbo pelo carvão ativado apresentou melhores resultados em efluentes com entre pH 4 e 6;
- f) O modelo cinético de pseudo-segunda ordem é o modelo adequado para representar os resultados obtidos, indicando que o mecanismo de adsorção predominante é a adsorção química;
- g) O modelo de Langmuir foi o mais adequado para representar os dados de equilíbrio da adsorção do cobre, indicando com este comportamento que a adsorção é do tipo favorável;
- h) As eficiências obtidas para remoção de cobre e chumbo, com valores acima de 90%, indica que esta técnica é adequada para o tratamento destes metais nas condições estudadas.

## 7 SUGESTÕES

Avaliando de forma geral o desenvolvimento deste trabalho e, tomando como base este desenvolvimento, as seguintes sugestões podem ser apresentadas para a continuidade desta linha de estudo:

- a) Avaliar o tratamento deste tipo de efluente usando adsorventes não convencionais, com destaque para materiais que são considerados resíduos de processos industriais ou agrícolas;
- b) Estudar a adsorção destes metais avaliando outras variáveis envolvidas no processo como granulometria do adsorvente, temperatura de adsorção, etc;
- c) Estudar o tratamento de efluentes contaminados por vários metais, através da adsorção, com o objetivo de identificar a seletividade do processo;
- d) Estudar a adsorção em sistemas dinâmicos, utilizando colunas de adsorção.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S.. **Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos.** *Química Nova*, nov./dez, vol.25, n. 6b, p.1145-1154, 2002.
- BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. G. L.; BARROS, M. T. L.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S.. **Introdução à Engenharia Ambiental.** São Paulo, Editora Prentice Hall, p. 72–123, 2002.
- BRETSCHNEIDER, B.; KURFURST, J. **Air pollution control technology.** Prague: Elsevier, 296 p., 1987
- CAL, M.P.; STRICKLER, B.W.; LIZZIO, A.A. **High temperature hydrogen sulfide adsorption on activated carbon. I. Effects of gas composition and metal addition.** *Carbon*, v.38, p.1757-1765, 2000a.
- CAL, M.P.; STRICKLER, B.W.; LIZZIO, A.A.; GANGWAL, S.K. **High temperature hydrogen sulfide adsorption on activated carbon. II. Effects of gas temperature, gas pressure and sorbent regeneration.** *Carbon*, v.38, p.1767-1774, 2000b.
- CARRASCO-MARÍM, F.; HIDALGO-UTRERA, E.; RIVERA-UTRILLA, J.CASTILLA-MORENO, C. **Adsorption of SO<sub>2</sub> in flowing air onto activated carbons from olive stones.** *Fuel*, v. 71, p.575-578, 1992.
- CHOY, K.K.H.; MCKAY, G.; PORTER, J.F.. **Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon.** *Resources, Conservation and Recycling* 27, p. 57-71, 1999.
- CLARKE, A.G. **Industrial air pollution monitoring.** 1<sup>a</sup> Edition, Great Britain: Chapman & Hall, 306 p., 1998
- DAIEY, M.A.; MANGUN, C.I.; DEBARR, J.A.; RIHA, S.; IIZZIO, A.A.; DONNALS, G.I.; ECONOMY, J. **Adsorption of 802 onto oxidized and heat-treated activated carbon fibers (ACF8).** *Carbon*, v.35, n.3, p.411-417, 1997.
- DAVINI, P. **Adsorption of sulphur dioxide on thermally treated active carbon.** *Fuel*, v.68, p.145-148, 1989.
- DORIS, K.L.; YU, B.; ZHANG, Y.; SHUKLA, A.; SHUKLA, S.S.. **The removal of heavy metal from aqueous solution by sawdust adsorption - removal of copper.** *Journal of Hazardous Materials*, B80, 33-42, 2000.
- EL-NABARAWY, T.; MOSTAFA, M.R.; YOUSSEF, A.M. **Activated carbons tailored to remove different pollutants from gas streams and from solution.**

- Adsorption Science & Technology, v.15, n.1 , p.59-68, 1997.
- FARAJZADEH, M. A.; MONJI, A.B. **Adsorption characteristics of wheat bran towards heavy metal cations.** Separation and Purification Technology, p. 1-11, 2004.
- FELLENBERG, G. **Introdução aos Problemas da Poluição Ambiental.** 4<sup>a</sup> Reimpressão, São Paulo, EPU, 196 p., 2003.
- FERNANDES, R. **Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa.** Dissertação de Mestrado, PPG-EQ/UFSC, Florianópolis (SC), 78p., 2005.
- FRANCHI, J. G.; **A Utilização de Turfa Como Adsorvente de Metais Pesados.** Tese de Doutorado em Geoquímica e Geotectônica – Instituto de Geociência, Universidade de São Paulo, São Paulo, 198p., 2004.
- FUNGARO, D. A.; SILVA, M. G.; **Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais em água.** *Química Nova*, nov./dez, vol.25, n. 6b, p.1081-1085, 2002
- HARRISON, R.M. **Pollution: causes, effects and control.** 3<sup>a</sup> Edition, Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 480 p., 1996.
- HEUMANN, W.L. **Industrial air pollution control systems.** McGraw- Hill, 620 p, 1997.
- HO, Y.S.; MCKAY, G.. **A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith.** Resources, Conservation and Recycling 25, p. 171-193, 1999a.
- HO, Y.S.; MCKAY, G.. **Pseudo-second order model for sorption processes.** Process Biochemistry 34, p. 451-465, 1999b.
- HO, Y.S.; MCKAY, G.. **Sorption of dye from aqueous solution by peat.** Chemical Engineering Journal 70, p. 115-124, 1998.
- JEFFERY, G. H.; BASSETT, J.; MENDHAM, J.; DENNEY, R. C. **Análise Química Quantitativa: Vogel.** 5.ed.,Rio de Janeiro, LTC, 1992.
- KOBYA, M.; DEMIRBAS, E.; SENTURK, E.; INCE, M.. **Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone.** Bioresource Technology 96, p.1518-1521, 2005.
- McCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering.** 5<sup>a</sup> Edition, New York: McGraw-Hill International Editions, 1130 p., 1993
- MENIANI, A.H.; LAROUS, S.; LEHOCINE, M.B.. **Experimental study of the removal of copper from aqueous solutions by adsorption using sawdust.**



- Desalination, 185, 483-490, 2005.
- MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. **Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on Kraft lignin – a biosorbent.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 297, p. 489-504, 2006.
- MOTA, S. **Introdução à Engenharia Ambiental.** 2ª Ed. Rio de Janeiro, ABES, p 143 – 204, 2000.
- NOLL, K.E.; GOUNARIS, V.; HOU, W. **Adsorption technology for air and water pollution control.** Chelsea: Lewis Publishers Inc., 347p., 1992
- ORTIZ, N.; **Estudo da Utilização de Magnetita Como Adsorvedor dos Metais  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  em Solução.** Tese Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações – Instituto de Pesquisa Energéticas e Nuclear, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo. 176p., 2000,
- SENGIL, I.A.; OZACAR, M.. **A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust.** Process Biochemistry 40, p. 565-572, 2005.
- PUZIY, A. M.; PODDUBNAYA, O. I.; ZAITSEV, V. N.; KONOPLITSKA, O. P. **Modeling of heavy metal ion binding by phosphoric acid activated carbon.** Applied Surface Science, V. 221, p. 421-429, 2004.
- PUZIY, A. M.; PODDUBNAYA, O.I.; ZAITSEV, V. N.; KONOPLITSKA, O.P.. **Modeling of heavy metal ion binding by phosphoric acid activated carbon.** Applied Surface Science 221, p.421-429, 2004.
- RAJESHWARISIVARAJ; SIVAKUMAR,S.; SENTHILKUMAR, P.; SUBBURAM, V.. **Carbon from cassava peel, an agricultural waste, as an adsorbent in the removal of dyes and metal ions aqueous solution.** Bioresource Technology, v. 80, p. 233-235, 2001.
- RAYMUNOO-PIÑERO, E.; CAZORLA-AMORÓS, O.; LECEA, 8.; LINARES-SOLANO, A. **Factors controlling the  $SO_2$  removal by porous carbons: relevance of the 802 oxidation step.** Carbon, v.38, p.335-344, 2000.
- RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005.
- RICORDEL, S.; TAHA, S.; CISSE, I.; DORANGE, G.. **Heavy metals removal by adsorption onto peanut husks carbon: characterization, kinetic study and modeling.** Separation and Purification Technology, v. 24, p. 389-401, 2001.
- RODRIGUES, C. C.. **Contribuição ao estudo do tratamento do gás amoníaco por adsorção em leito fixo de carvão ativado.** Tese de Doutorado, PPG-EQ/DEQ/UFSCar, São Carlos (SP), 134 p., 2002

- ROUSSEAU, R. W. **Handbook of separation process technology**. New York: John Wiley & Sons, 1010 p., 1987.
- RUTHVEN, D.M. **Principies of adsorption and adsorption processes**. New York: John-Wiley & Sons, 433 p., 1984.
- SLEJKO, F.L. **Adsorption technology: a step-by-step approach to process evaluation and application**. New York: Marcel Dekker Inc., 223 p., 1985.
- SPINELLI, V. A.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T.; KIMURA, I.Y.. **Cinética e equilíbrio de adsorção dos oxianions Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo sal de amônio quaternário de quitosana**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, São Carlos, Julho/Setembro, vol. 15, n. 3, p. 218-223, 2005.
- STRAUSS, W.. **Industrial gas clean**, 2a Ed., Oxford, Pergamon Press, 621 p., 1975.
- WANG, Y.; LIN, S.; JUANG, R.. **Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using various low-cost adsorbents**. *Journal of Hazardous Materials*, V. 102, p. 291-302, 2003.
- YOUSSEF, A. M.; EI-NABARAWY, T.; SAMRA, S.E. **Sorption properties of chemically-activated carbons: 1. Sorption of cadmium(II) ions**. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, V. 235, p. 153-163, 2004.
- YU, B.; ZHANG, Y.; SHUKLA, A.; SHUKLA, S.S.; DORRIS, K. L.. **The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption – removal of copper**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 80, p. 33-42, 2000.
- YUN, L.; XING, SHEN; QIMING, X.; HAIDONG, C.; HUIXIAN, Z.; SHIXIANG, G.. **Adsorption of copper and lead in aqueous solution onto betonite modified by 4'-methylbenzo-15-crown-5**. *Journal of Hazardous Material*, Article in press.

## ANEXOS

Tabela A.1 - Resultados experimentais dos ensaios cinéticos para a adsorção do cobre em carvão ativado com T de 25 °C e concentração de carvão de 20 g/L.

C <sub>0</sub> (mg/L)	pH					
	2		4		6	
	t (min)	C <sub>t</sub> (mg/L)	t (min)	C <sub>t</sub> (mg/L)	t (min)	C <sub>t</sub> (mg/L)
10	10	- x -	10	5,53	10	4,71
	20	10,38	20	5,61	20	4,19
	30	10,67	30	4,90	30	3,96
	40	10,13	40	4,72	40	3,18
	60	10,29	60	4,22	60	3,55
	80	9,81	80	4,29	80	3,93
	100	9,93	100	3,86	100	2,46
	120	9,61	120	3,22	120	1,95
	140	9,68	140	2,65	140	1,57
	170	9,94	170	2,65	170	1,87
	200	9,83	200	1,56	200	1,55
	230	9,42	230	2,17	230	1,37
	260	8,69	260	1,78	260	1,58
	290	8,62	290	1,50	290	1,24
320	8,70	320	1,55	320	0,98	
1440	8,69	1440	0,34	1440	0,40	
25	10	- x -	10	15,41	10	14,25
	20	- x -	20	14,44	20	12,57
	30	24,39	30	13,54	30	9,65
	40	23,15	40	12,48	40	10,75
	60	22,99	60	10,00	60	9,21
	80	22,12	80	10,24	80	8,97
	100	- x -	100	8,87	100	8,34
	120	23,00	120	9,06	120	6,91
	140	26,12	140	8,24	140	6,34
	170	24,54	170	7,35	170	6,59
	200	23,85	200	6,60	200	4,64
	230	25,81	230	5,81	230	4,60
	260	22,60	260	6,16	260	4,08
	290	25,01	290	5,44	290	3,28
320	24,77	320	4,64	320	4,23	
1440	22,62	1440	0,80	1440	0,50	
60	10	49,10	10	43,06	10	31,84
	20	53,03	20	35,75	20	26,77
	30	53,86	30	33,20	30	26,07
	40	54,91	40	33,22	40	24,20
	60	53,78	60	30,20	60	21,53
	80	54,70	80	26,45	80	16,53
	100	53,22	100	22,38	100	12,41
	120	53,12	120	21,43	120	12,48
	140	51,07	140	21,63	140	9,95
	170	51,45	170	17,81	170	10,24
	200	53,70	200	15,86	200	8,95
	230	52,92	230	14,89	230	7,81
	260	53,94	260	12,53	260	7,15
	290	52,40	290	14,69	290	6,13
320	53,00	320	10,81	320	6,68	
1440	53,78	1440	1,06	1440	1,16	

x – não analisado

Tabela A.2 - Resultados experimentais dos ensaios cinéticos para a adsorção do chumbo em carvão ativado com T de 25 °C e concentração de carvão de 20 g/L.

C <sub>0</sub> (mg/L)	pH					
	2		4		6	
	t (min)	C <sub>t</sub> (mg/L)	t (min)	C <sub>t</sub> (mg/L)	t (min)	C <sub>t</sub> (mg/L)
15	15	- x -	15	9,39	15	3,81
	30	12,20	30	1,40	30	1,93
	45	12,10	45	1,03	45	2,14
	60	11,84	60	0,96	60	1,84
	75	11,92	75	1,24	75	1,78
	90	11,71	90	0,84	90	1,47
	120	11,97	120	0,49	120	1,57
	150	- x -	150	0,52	150	1,37
	180	13,08	180	0,47	180	1,70
	210	11,68	210	0,42	210	1,52
	240	11,28	240	0,31	240	1,50
	270	11,21	270	0,36	270	1,54
	300	11,20	300	0,33	300	1,51
	360	11,60	360	0,37	360	1,37
	420	- x -	420	0,31	420	1,41
	480	10,95	480	0,32	480	1,48
	540	9,9938	540	0,31	540	1,40
	600	10,298	600	0,30	600	1,10
1440	11,23	1440	0,27	1440	0,94	
25	15	25,95	15	9,32	15	3,41
	30	25,18	30	8,32	30	3,03
	45	22,86	45	7,59	45	2,35
	60	22,57	60	4,47	60	0,59
	75	23,43	75	3,72	75	0,50
	90	23,08	90	2,35	90	0,49
	120	26,37	120	1,70	120	0,46
	150	25,84	150	1,36	150	0,44
	180	25,16	180	1,54	180	0,45
	210	- x -	210	1,06	210	0,45
	240	- x -	240	0,52	240	0,56
	270	26,91	270	0,30	270	0,45
	300	26,37	300	0,57	300	0,45
	360	-	360	0,50	360	0,45
	420	26,87	420	0,40	420	0,45
	480	- x	480	0,36	480	0,49
	540	25,983	540	0,33	540	0,49
	600	- x	600	0,49	600	0,55
1440	25,56	1440	0,14	1440	0,43	

Continua

x – não analisado

Tabela A.2 - Resultados experimentais dos ensaios cinéticos para a adsorção do chumbo em carvão ativado com T de 25 °C e concentração de carvão de 20 g/L.

(Continuação)

C <sub>0</sub> (mg/L)	pH					
	2		4		6	
	t (min)	C <sub>t</sub> (mg/L)	t (min)	C <sub>t</sub> (mg/L)	t (min)	C <sub>t</sub> (mg/L)
35	15	35,00	15	17,27	15	1,20
	30	35,45	30	13,42	30	1,39
	45	35,48	45	10,88	45	1,48
	60	35,21	60	6,61	60	1,49
	75	34,95	75	5,22	75	1,54
	90	35,31	90	4,45	90	1,61
	120	35,13	120	2,13	120	1,72
	150	34,88	150	5,25	150	1,72
	180	35,20	180	1,71	180	1,74
	210	35,53	210	3,31	210	1,74
	240	35,40	240	3,68	240	1,76
	270	35,21	270	2,48	270	1,76
	300	34,77	300	0,45	300	1,75
	360	35,24	360	1,07	360	1,75
	420	35,07	420	0,61	420	1,76
	480	34,45	480	0,37	480	1,76
	540	34,225	540	0,44	540	1,76
	600	35,415	600	0,37	600	1,76
1440	34,58	1440	0,34	1440	1,77	

Tabela A.3 - Resultados experimentais dos ensaios de equilíbrio para a adsorção do cobre em carvão ativado com T de 25 °C.

C <sub>0</sub> (mg/L)	V (L)	pH	m <sub>carvão</sub> (g)	C <sub>e</sub> (mg/L)
25	0,2	4	1	12,16
			2	4,03
			3	0,63
			4	0,48
			5	0,26
		6	1	9,67
			2	2,25
			3	0,51
			4	0,38
			5	- x -