



UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
E DE MATERIAIS - PPGEM

MARCIA CAPUDI

**PRODUÇÃO DE ADSORVENTES MICROPOROSOS EMPREGANDO-
SE ZEÓLITA EXAURIDA E AMIDO**

DISSERTAÇÃO

CURITIBA

2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

MARCIA CAPUDI

**PRODUÇÃO DE ADSORVENTES MICROPOROSOS EMPREGANDO-SE
ZEÓLITA EXAURIDA E AMIDO**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Área de Concentração em Engenharia de Materiais, do Departamento de Pesquisa e Pós-Graduação, do Campus de Curitiba, da UTFPR.

Orientador: Prof.^a Livia Mari Assis, DSc.

CURITIBA

2010

TERMO DE APROVAÇÃO

MARCIA CAPUDI

PRODUÇÃO DE ADSORVENTES MICROPOROSOS EMPREGANDO- SE ZEÓLITA EXAURIDA E AMIDO

Esta Dissertação foi julgada para a obtenção do título de mestre, área de concentração em engenharia de materiais, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais.

Prof. Giuseppe Pintaúde, Dr. Eng.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora

Prof. Lívia Mari Assis, Dr.
(UTFPR)

Prof. Claudiney S. Cordeiro, Dr.
(UFPR)

Prof. Josmaria Lopes de Moraes, Dr.
(UTFPR)

Prof. Luciano F. S. Rossi, Dr. Eng.
(UTFPR)

Curitiba, 31 de março de 2010.

A Deus,

A minha amada família,

Aos meus maravilhosos pais,

Ao compromisso do amor eterno,

Aos leais e verdadeiros amigos.

AGRADECIMENTOS

A minha orientadora Prof.^a DSc. Livia Mari Assis pelo compromisso, parceria, empenho, amizade, conhecimento e dedicação despendida nesse trabalho.

À instituição UTFPR por ter proporcionado todos os recursos disponíveis para a realização do trabalho.

A toda a equipe do PPGEM.

À REPAR pelo apoio cedido para algumas etapas desse trabalho.

Ao Laboratório de Microscopia e Mineralogia da UFPR pelas primordiais análises as quais foram gentilmente realizadas.

Aos colegas e amigos que direta ou indiretamente contribuíram pelo desenvolvimento desse trabalho.

CAPUDI, Marcia, **Produção de Adsorventes Microporosos Empregando-se Zeólita Exaurida e Amido**, 2010, Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, **119p**.

RESUMO

Neste trabalho é relatada a preparação de materiais a partir de zeólita exaurida de processo de craqueamento catalítico de leito fluidizado (FCC) e amido de mandioca (*araruta*) de marca comercial, visando à produção de adsorventes capazes de remover íons Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} e Cd^{2+} em solução aquosa. O material (zeólita) foi testado com relação a sua solubilidade e lixiviação, a fim de viabilizar seu emprego como material adsorvente. Na produção dos materiais, empregou-se planejamento fatorial (2^3) com três variáveis, obtendo-se oito condições para se produzir oito adsorventes, com e sem ativação ácida (% H_3PO_4 0 e 30), com carbonização em duas temperaturas (500°C e 700°C) e adição de amido de mandioca ao catalisador exaurido em duas proporções (30:70, 50:50). Os resultados de índice de iodo (94 mg/g da ZC contra 35 mg/g do catalisador exaurido) mostraram que o adsorvente de maior microporosidade foi o que apresentou maior adição de ácido, menor temperatura e maior proporção de amido. Os ensaios cinéticos mostraram que o tempo de equilíbrio de adsorção foi de 45 minutos para os três adsorventes. O estudo da variação de pH do meio adsortivo indicou que em pH 7 o cobre, cromo e cádmio são melhores adsorvidos na zeólita carbonácea (2,21 mg/g), zeólita exaurida (1,33 mg/g) e CAP-117 (3,83 mg/g), já o níquel foi mais bem adsorvido em pH 9 na zeólita carbonácea (2,15 mg/g), zeólita exaurida (0,89 mg/g) e CAP-117 (3,48 mg/g). Com as isotermas, constatou-se que o modelo no qual se obtiveram melhores resultados foi o de Langmuir, sendo o cádmio o metal melhor adsorvido pelos três adsorventes com as seguintes quantidades máximas adsorvidas (q_m): zeólita carbonácea (0,44 mg/g), zeólita exaurida (0,12 mg/g) e CAP-117 (0,51 mg/g). Tais resultados comprovaram o potencial de aplicação do material produzido na adsorção de metais em solução aquosa.

Palavras-chave: Adsorção. Zeólita. Microporosidade.

CAPUDI, Marcia, **Produção de Adsorventes Microporosos Empregando-se Zeólita Exaurida e Amido**, 2010, Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, **119p**.

ABSTRACT

In this work the preparation of new materials from zeolite exhausted fluidized catalytic cracking process (FCC) and amid starch (arrowroot) of trademark, for the production of adsorbents with the capacity to remove ions Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} and Cd^{2+} in aqueous solution is reported. The material (zeolite) was tested for its solubility and leaching, in order to enable its use as material in the development of an adsorbent material. In the production of materials, experimental design was employed with three variables (2^3), resulting in eight conditions to produce eight adsorbents with and without active. The acid (0 and 30% H_3PO_4) with two different carbonization temperatures (500 °C and 700 °C) and addition of amid starch to zeolite exhausted in two proportions (30:70, 50:50). The results of iodine number (94 mg / g of the ZC versus 35 mg / g of zeolite exhausted) showed that higher microporosity of the adsorbent was increased with addition of acid, lower temperature and higher proportion of starch. The kinetic experiments showed that the adsorption equilibrium time was 45 minutes for the three adsorbents. The study of pH variation of the adsorptive medium at pH 7 showed that copper, chromium and cadmium are better adsorbed on carbonaceous zeolite (2,21 mg/g), zeolite exhausted (1,33 mg/g) and CAP-117 (3,83 mg/g), since nickel was better adsorbed at pH 9 in carbonaceous zeolite (2,15 mg/g), zeolite exhausted (0,89 mg/g) and CAP-117 (3,48 mg/g). With the isotherms, it was found that the model in which it was obtained better results Langmuir, being the best metal cadmium adsorbed by three adsorbents with the following maximum amounts adsorbed (q_m): carbonaceous zeolite (0,44 mg/g) zeolite exhausted (0,12 mg/g) and CAP-117 (0,51 mg/g). These results confirm the potential application of the material produced for the adsorption of metals in aqueous solution.

Keywords: Adsorption. Zeolite. Microporosity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema mostrando a carga de produtos craqueados pela zeólita e os produtos de alto valor agregado.....	29
Figura 2 - Estrutura carvão ativo.	31
Figura 3 (“a” e “b”) - Esquema da estrutura dos poros: (a) estrutura cônica e (b) estrutura cilíndrica.	33
Figura 4 - Grânulo de amido O tamanho dos grânulos de amido está compreendido entre 1 a 100 µm.	36
Figura 5 (“a” e “b”)- Estrutura do amido (a) e da amilose (b).....	38
Figura 6 - Estrutura da amilopectina.	39
Figura 7 - Fotografia da amostra de catalisador exaurido.	51
Figura 8 - Amostra de amido de mandioca.....	52
Figura 9 - Diagrama esquemático dos procedimentos experimentais na produção dos adsorventes, onde: adsorvente 1 - AZ (3070) M(500), Adsorvente 2 - AZ (5050) M(500), Adsorvente 3 - AZ (3070) M(700), Adsorvente 4 - AZ (5050) M(700), Adsorvente 5 - AZ (3070) M(500) H ₃ PO ₄ 30, Adsorvente 6 - AZ (5050) M(500) H ₃ PO ₄ 30, Adsorvente 7 - AZ (3070) M(700) H ₃ PO ₄ 30, Adsorvente 8 - AZ (5050) M(700) H ₃ PO ₄ 30, Adsorvente 9 - AZ (4060) M(600) H ₃ PO ₄ 15.	56
Figura 10 - Resultado da pasta da mistura amido, zeólita e água após secagem em estufa.....	57
Figura 11 – Fotografia das amostras de adsorventes carbonáceos produzidos. Em diferentes condições: (a) 0% H ₃ PO ₄ T 500 A:Z 30:70, (b) 0% H ₃ PO ₄ T 700 A:Z 30:70, (c) 0% H ₃ PO ₄ T 500 A:Z 50:50, (d)% H ₃ PO ₄ T 700 A:Z 50:50, (e) 30% H ₃ PO ₄ T 500 A:Z 50:50, (f) 30% H ₃ PO ₄ T 700 A:Z 50:50, (g) 15% H ₃ PO ₄ T 600 A:Z 40:60, (h) 30% H ₃ PO ₄ T 500 A:Z 30:70, (i)30% H ₃ PO ₄ T 700 A:Z 30:70.	60
Figura 12 - Diagrama esquemático da carbonização e ativação química e dos adsorventes produzidos.	61
Figura 13 - Fotografia da amostra de Carvão ativado (CAP-117).	63

Figura 14 - Resultados da produção dos adsorventes carbonáceos (ZC), sem ativação.....	72
Figura 15 - Resultados das determinações da retenção de iodo e azul de metileno nos adsorventes (ZC) testados.	74
Figura 16 - Avaliação dos efeitos dos parâmetros estudados sobre a produção de microporos nos adsorventes carbonáceos (ZC).....	75
Figura 17 - Difrátogramas do (a) aditivo mineral - zeólita exaurida (CAT), (b) adsorvente AZ (5050) M(500) H ₃ PO ₄ 30 e (c) adsorvente carbonáceo comercial (CAP117).....	78
Figura 18 - Fotomicrografias das amostras de amido (a), catalisador exaurido (CAT) – Z (b), adsorvente carbonáceo (c) e carvão ativado comercial - CAP117 (d).....	81
Figura 19 - Espectros de Infravermelho do aditivo mineral :catalisador exaurido (CAT) – (a), adsorvente carbonáceo de biomassa amilácea - (b) e adsorvente carbonáceo comercial (carvão ativado) – (c).....	83
Figura 20 - Cinética de adsorção do cobre, níquel, cromo e cádmio com concentração inicial de 10,0 mg/L para uma massa de 0,25 g para cada um dos três adsorventes, com meio adsortivo em pH=7.	85
Figura 21 - Adsorção de cátions metálicos com solução de concentração inicial de 50,0 mg/L, em função dos pHs (4, 7 e 9), empregando-se 0,25 g de cada adsorvente.....	87
Figura 22 - Comparativa da adsorção de cátions metálicos para cada adsorvente ..	91
Figura 23 - Isotermas linearizadas de Adsorção do cobre no adsorvente carbonáceo (ZC): Modelo de Freundlich (a), Modelo de Langmuir (b) e comparação com os resultados experimentais (c).	92
Figura 24 - Isotermas linearizadas de Adsorção do níquel no adsorvente carbonáceo (ZC): Modelo de Freundlich (a), Modelo de Langmuir (b) e comparação com os resultados experimentais (c).	94
Figura 25 - Isotermas linearizadas de Freundlich e Langmuir do Cd ⁺² para o adsorvente carbonáceo.....	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Relação entre o coeficiente b e o processo de adsorção.....	27
Tabela 2 - Classificação dos poros dos carvões ativados conforme seu tamanho ...	32
Tabela 3 - Características básicas de adsorventes comuns.	34
Tabela 4 - Teor de amilose em alimentos contendo amido.	38
Tabela 5 - Forças envolvidas na formação das ligações atômicas.	44
Tabela 6 - Relação entre as características entre adsorção física e química.....	45
Tabela 7 - Valores máximos de Cu^{+2} , Ni^{+2} , Cr^{+3} e Cd^{+2} para água potável e efluente.	46
Tabela 8 - Composição química do catalisador de FCC exaurido.....	51
Tabela 9 - Composição química do amido de mandioca.....	52
Tabela 10 - Planejamento fatorial 2^2 utilizado na produção dos adsorventes carbonáceos sem ativação.....	58
Tabela 11 - Planejamento fatorial 2^3 usado nos experimentos de produção dos adsorventes carbonáceos.	59
Tabela 12 - Características do CAP-117.....	62
Tabela 13 - Condições utilizadas nos ensaios de cinética de adsorção de metais. ..	67
Tabela 14 - Condições utilizadas nos ensaios de adsorção de metais com variação de pH.....	68
Tabela 15 - Condições utilizadas nos ensaios de adsorção de metais.	69
Tabela 16 - Concentração de metais no lixiviado do zeólita exaurida (CAT) de FCC em solução de ácido acético 5N (5 mol/L) e solução de ácido fosfórico 30% e do solubilizado.....	71
Tabela 17 - Resultados do Planejamento fatorial 2^3 empregado na produção dos adsorventes carbonáceos e as caracterizações dos materiais produzidos em diferentes condições.....	73
Tabela 18 - Composição elementar da superfície dos materiais adsorventes.	79

Tabela 19 - Resultados das isotermas de adsorção do Cu^{+2} para os adsorventes testados.....	93
Tabela 20 - Resultados obtidos das constantes das isotermas para o modelo de Langmuir e Freündlich na adsorção de Ni^{+2} para os três adsorventes.....	94
Tabela 21 - Resultados obtidos das constantes das isotermas para o modelo de Langmuir e Freündlich na adsorção de Cd^{+2} para os três adsorventes.....	97

LISTA DE EQUAÇÃO

Equação 1- Para desenvolver a isoterma de adsorção.....	24
Equação 2 - Equação de Freundlich	24
Equação 3 - Forma logarítmica	25
Equação 4 – Adsorção em monocamada saturada.....	26
Equação 5 - Formas linearizadas de Langmuir	26
Equação 6 - Cálculo de RL.....	27
Equação 7 - Teor de cinzas.....	64

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

Al_2O_3 – Alumina

ASTM - American Society for Testing and Materials

AWWA – American World Works Association

C_0 = concentração inicial de adsorvato na fase fluida (mg/L)

CAP-117 - Carvão Ativado em Pó da marca CARBOMAFRA 117

CAT - Catalisador Exaurido de FCC

C_e = concentração de equilíbrio do soluto na fase fluida (mg/L)

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

DRX – Difração de Raios-X

EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X

EPA - Environment Protect Agency - Agência de Proteção Ambiental Americana

FCC - Fluid Catalytic Cracking – Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado

FTIR – Infravermelho com Transformada de Fourier

K = constante de equilíbrio de adsorção (adimensional)

K_F = constantes relacionadas à capacidade de adsorção, características para cada sistema.

K_L = constante de equilíbrio de adsorção (L/mg) ou constante de Langmuir

ICP-OES - Espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente

LACTEC - Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento

LAMEN - Laboratório de Análise de Materiais Energéticos da UTFPR

LML - Limite Máximo do Lixiviado

LMS - Limite Máximo do Solubilizado

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

n = intensidade de adsorção

NBR - Norma Brasileira de Referências

pH -Potencial Hidrogeniônico

q_e = quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (mg/g)

q_m = quantidade máxima de soluto adsorvido (mg/g)

R^2 = coeficiente de correlação

REPAR – Refinaria Getúlio Vargas do Paraná

R_L = parâmetro de equilíbrio adimensional

SiO_2 – Sílica

V = volume da solução (L)

WHO – World Health Organization

ZC – Zeólita Carbonácea

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 OBJETIVOS	18
2 ADSORÇÃO E PRODUÇÃO DE ADSORVENTES	20
2.1 ADSORÇÃO	20
2.1.1 Tipos de Adsorção	20
2.1.2 Fatores que Influenciam na Adsorção	21
2.1.3 Equilíbrios de Adsorção - Isotermas	23
2.1.4 Materiais Adsorventes	27
2.2 PRODUÇÃO DE ADSORVENTES DE BIOMASSA AMILÁCEA	35
2.2.1 Precursor - Biomassa Amilácea.....	35
2.2.1.1 Considerações importantes sobre o amido.....	35
2.2.2 Aditivo mineral – catalisador exaurido (CAT).....	39
2.2.3 Carbonização.....	42
2.2.4 Ativação.....	43
2.2.4.1 Física.....	43
2.2.4.2 Química.....	44
2.3 CONSIDERAÇÕES SOBRE ALGUNS METAIS PESADOS	46
2.3.1 Cobre - Cu	47
2.3.2 Cádmio - Cd.....	47
2.3.3 Níquel - Ni.....	48
2.3.4 Cromo - Cr	49
3 MATERIAIS E MÉTODOS	50

3.1	PRODUÇÃO DE ADSORVENTE CARBONÁCEO DE BIOMASSA AMILÁCEA..	50
3.1.1	Matérias - primas	50
3.1.1.1	Aditivo mineral – catalisador exaurido	50
3.1.2	Reagentes e Soluções	53
3.1.3	Materiais	53
3.1.4	Equipamentos	53
3.1.5	Procedimentos Experimentais	54
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES CARBONÁCEOS DE BIOMASSA AMILÁCEA	62
3.2.1	pH	63
3.2.2	Teor de cinzas	64
3.2.3	Cristalinidade – Difração de raios x	64
3.2.4	Análise Morfológica (MEV) e Composição Química (EDS).....	65
3.2.5	Análise Estrutural – FTIR	65
3.2.6	Ensaio Padronizados para Adsorventes Carbonáceos	66
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR EXAURIDO (CAT) – ABNT NBR 10004/2004	70
4.2	PRODUÇÃO DOS ADSORVENTES CARBONÁCEOS – ZC.....	72
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES CARBONÁCEOS – ZC	73
4.3.1	PH, Cinzas, Remoção de Azul de Metileno e lodo	73
4.3.2	Cristalinidade	77
4.3.3	Química de Superfície	79
4.3.4	Morfologia	80

4.3.5	Análise Estrutural.....	82
4.4	APLICAÇÃO DOS ADSORVENTES - ADSORÇÃO DE METAIS	85
4.4.1	Ensaio Cinético.....	85
4.4.2	Adsorção de Metais sob Variação de PH.....	86
4.4.3	Isotermas de Equilíbrio de Adsorção	91
5	CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS.....	99
5.1	CONCLUSÕES	99
5.2	TRABALHOS FUTUROS.....	100
	REFERÊNCIAS.....	102
	ANEXO A.....	108
	ANEXO B.....	111
	ANEXO C-1.....	113
	ANEXO C-2.....	115
	ANEXO C-3.....	117

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda por produtos altamente purificados requer desenvolvimento tecnológico dos métodos de separação juntamente com a compreensão dos processos físicos e químicos que ocorrem.

O tratamento da maioria dos contaminantes inorgânicos é mais comum e possível através de processos físico-químicos os quais visam à remoção de tais substâncias pela alteração das propriedades físico-químicas das águas residuárias (LUZ, 1995).

A remoção de cátions metálicos é uma tarefa que exige alto custo do tratamento, o qual inclui a precipitação, tratamento por membranas e por resinas. Nesse contexto, o objetivo é buscar a produção de adsorventes que visem minimizar a relação custo/benefício de um processo, produzindo-se adsorventes de baixo custo econômico, de baixo impacto ambiental, empregando-se materiais no final da sua vida útil, como o catalisador exaurido oriunda do processo de craqueamento catalítico de petróleo.

Nos últimos anos se intensificaram as pesquisas interessadas em produzir adsorventes alternativos para substituir o carvão ativado. A atenção tem sido direcionada para vários suportes sólidos naturais, que são capazes de remover poluentes de água contaminada a um baixo custo. O custo é, na verdade, um importante parâmetro para comparar os materiais adsorventes. Um adsorvente pode ser considerado de baixo custo se este requer pouco processamento, é abundante na natureza ou é um subproduto ou um resíduo de outra indústria (BAILEY et al., 1999).

Atualmente, os principais materiais que são utilizados nos métodos de separação e purificação são adsorventes porosos à base de zeólitos e os de natureza carbonácea (carvão ativado), o qual pode ser obtido por processos de carbonização e ativação de qualquer material contendo carbono em sua composição. A estrutura microporosa desses materiais permite a separação com base em tamanho e / ou forma das moléculas, além da carga da superfície do adsorvente como ocorre de forma bastante significativa no caso da zeólita.

O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado para o tratamento e a purificação dos resíduos aquosos de indústrias contendo metais pesados e tóxicos (LYUBCHIK et al., 2004), entretanto a um custo elevado.

Os materiais carbonáceos podem ser desenvolvidos a partir de: seletividade para a forma (moléculas planares), hidrofobicidade, alta resistência em meio ácido e alcalino e estabilidade térmica em temperaturas superior em uma atmosfera inerte.

Os materiais carbonáceos podem ser obtidos a partir do carvão, biomassa e materiais sintéticos. O catalisador exaurido do processo de craqueamento catalítico é um subproduto abundante nas refinarias de petróleo, podendo ser usada como um material precursor na produção de um adsorvente carbonáceo aditivado com amido. Desta forma, empregou-se zeólita exaurida de craqueamento catalítico com o amido de mandioca (*araruta*) carbonizada com ativação química com ácido fosfórico (H_3PO_4), a fim de aumentar a microporosidade dos adsorventes produzidos em diferentes condições de ativação e diferentes proporções zeólita-amido.

Foram realizadas análises de caracterização prévia dos adsorventes produzidos como: número de azul de metileno, número de iodo, cinzas e pH. E, análises complementares de caracterização (MEV, IR, Difração Raios-X) com o adsorvente que apresentou a maior microporosidade, o catalisador exaurido e um carvão ativado em pó de marca comercial.

1.1 OBJETIVOS

- a) Desenvolver adsorventes carbonáceos de biomassa amilácea e zeólita exaurida.
- b) Avaliar sua eficiência na remoção de Cu^{+2} , Ni^{+2} , Cr^{+3} e Cd^{+2} presentes em soluções aquosas.
- c) Testar os adsorventes produzidos em diferentes condições: ativação ácida, temperatura de carbonização e proporção de amido e zeólita empregando-se combinação fatorial.

- d) Realizar a caracterização estrutural e textual da superfície do catalisador exaurido, do adsorvente produzido com maior microporosidade e do carvão ativado comercial, instituindo uma relação entre as características dos três materiais adsorventes e seus desempenhos de capacidade de adsorção de metais em água.

2 ADSORÇÃO E PRODUÇÃO DE ADSORVENTES

2.1 ADSORÇÃO

É um processo espontâneo que ocorre quando a superfície de um sólido ou de um líquido é exposta a um líquido ou a um gás. A capacidade de adsorção pode ser determinada pela quantificação do aumento da concentração de uma espécie química na vizinhança da interface. Na adsorção em solução, o sólido é geralmente chamado adsorvente, e o gás, vapor ou líquido, adsorvato. A adsorção apresenta uma grande importância, pois compreende um método que viabiliza muitos processos de separação de gases, purificação e reação.

Na remoção de contaminantes de efluentes industriais, destaca-se a adsorção em solução, na qual um determinado sólido adsorvente é mantido em contato com esse efluente, visando à remoção dos contaminantes.

Para o estudo do comportamento do processo de adsorção, os dados experimentais em termos de concentração, podem ser expressos pelas isotermas de adsorção, onde se representa graficamente a concentração de material adsorvente pela quantidade de soluto adsorvida numa dada temperatura por unidade de massa de adsorvente. Desta forma, as isotermas são empregadas para quantificar e mostrar o comportamento da adsorção de substâncias químicas pelos sólidos adsorventes (HAMM et al., 1968).

2.1.1 Tipos de Adsorção

- a) Eletrostática ou Não específica

A reação é rápida, reversível na qual os íons adsorvidos permanecem em equilíbrio dinâmico com a solução. Na adsorção que envolve forças eletrostáticas, o adsorvente pode adsorver espécies que apresentam cargas de sinais contrários ao de sua superfície. Esse modelo de adsorção pode ser representado pelo modelo mais simples da dupla camada elétrica que é composto por duas zonas: plano de carga sobre a superfície do adsorvente (fixo) e o plano de carga da camada difusa (móvel) (PARKS, 1975).

b) Específica

Ocorre através de outras interações que não a eletrostática. Os íons adsorvidos poderão aumentar, reduzir, neutralizar ou reverter a carga efetiva do sólido. Espécies neutras serão adsorvidas especificamente. A adsorção específica ocorre de forma mais lenta e sendo mais difícil sua reversão e assim, dificultando seu alcance ao equilíbrio (ROCHA, 2006).

Esse tipo de adsorção é mais bem representado pelo modelo da dupla camada elétrica composto por três zonas: plano de carga sobre a superfície do adsorvente, plano de carga adsorvida especificamente e o plano de carga da camada difusa (PARKS, 1975).

2.1.2 Fatores que Influenciam na Adsorção

Muitos são os fatores que têm influência sobre os processos de adsorção. Porém, os mais estreitamente relacionados são a temperatura, o pH, o tempo de contato entre adsorvente e adsorvato (molécula, íons, etc), a concentração do adsorvato, os grupos de superfície e a porosidade.

As características da substância, assim como a sua tendência de ser removida da água também são importantes. As substâncias menos hidrossolúveis (hidrofóbicas) são mais susceptíveis de serem adsorvidos num sólido. Uma segunda característica é a atração da substância pela superfície do adsorvente. Se várias substâncias estiverem presentes na água, os com adsorvância mais elevada vão se

anexar ao adsorvente em maior quantidade do que aqueles com capacidade de adsorvância mais fraca (WAGNET & LEMLEY, 1995). Então, a capacidade de adsorção de uma substância é função da sua afinidade com a água comparada sua afinidade pelo adsorvente (SNOEYINK, 1990).

As propriedades dominantes do adsorvativo (substância a ser adsorvida) em solução são o tamanho molecular, solubilidade, pKa (potencial constante de acidez) e grupos substituintes da molécula, as quais deveriam ser aromáticas. Isso acontece porque o tamanho da molécula controla a acessibilidade no interior do poro, a solubilidade controla as interações hidrofóbicas, o pKa (potencial da constante de acidez) controla a dissociação do adsorvativo (se ele for um eletrólito), intimamente relacionado ao pH da solução e transição de elétrons no anel, afetando a interação de dispersão entre o anel aromático do adsorvato e o adsorvente (RODRIGUEZ e REINOSO, 2002).

O pH controla o processo de adsorção de eletrólitos orgânicos fracos e polieletrólitos, pois controla a interação eletrostática entre o adsorvente e o adsorvato. O pH da solução determina a carga da superfície do carbono e a dissociação ou protonização do eletrólito. Em uma solução com pH menor que o pH_{pzc} (ponto de carga zero, neutro), as cargas totais ou externas da superfície, respectivamente, são em media positivas, considerando que em solução de maior pH, elas são negativas. Além disso, o pH da solução também controla a dissociação ou ionização do eletrólito através do pKa (potencial da constante de acidez). Assim, por exemplo, eletrólitos ácidos são dissociados em pH > pKa. Além disso, o pH da solução controla as interações eletrostáticas adsorvativo-adsorvente e adsorvativo-adsorvato, as quais têm profundos efeitos nos processos de adsorção (RODRIGUEZ e REINOSO, 2002).

Para muitos compostos poluentes presentes em água, a capacidade adsorvativa aumenta com o decréscimo do pH (WEBBER, 1972; RANDTKE e SNOEYINK, 1983). No caso das bases e ácidos orgânicos fracos, a afinidade pelo carvão ativado é função principalmente do pH. Quando o pH está numa faixa onde as moléculas estão sob a fase neutra, a capacidade de adsorção é relativamente alta. Entretanto quando o pH está numa faixa onde as espécies estão ionizadas, a afinidade pela água é muito maior que a afinidade pela superfície do carvão ativado (SNOEYINK, 1990).

A superfície dos materiais que contém óxidos (óxidos de silício, de alumínio, etc.), na maioria dos casos, não é limpa, mas coberta com uma ou várias camadas de água. As moléculas de água em contato com a superfície são geralmente dissociadas, o qual pode conduzir à formação específica de grupos funcionais contendo oxigênio como carboxílica, carbonila, hidroxila, cetona. Estes grupos químicos de superfície têm um considerável efeito na interação entre o adsorvato e o adsorvente (BANSAL *et al.*, 1988; BARTON *et al.*, 1997).

A superfície e as propriedades estruturais dos poros do material adsorvente podem ser consideradas como fatores chave, que determinam o processo da adsorção do sistema adsorvente/adsorvato (fenol) (RADOVIC *et al.*, 2001; MORENO-CASTILLA, 2004).

A basicidade da superfície do material adsorvedor pode ser atribuída à presença de estruturas tipo pirona e cromo e/ou sítios da estrutura do material adsorvedor que atuam como base de Lewis (BARTON *et al.*, 1997).

2.1.3 Equilíbrios de Adsorção - Isotermas

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas. O procedimento experimental é bastante simples: basta colocar em contato a solução contendo o componente a ser adsorvido com diferentes massas de adsorvente até atingir o equilíbrio, sob temperatura constante. Após a filtração pode-se obter a concentração de equilíbrio em solução e a quantidade de material adsorvido. Os gráficos assim obtidos são as isotermas e podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. Elas mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura (COONEY, 1998) e (KHALOW, 2007).

Em um processo de adsorção por batelada, por exemplo, certa massa (m) de carvão é misturada com dado volume (V) de uma solução de soluto (adsorvato) com uma concentração inicial (C_0). A mistura do carvão e solução é então agitada até que o equilíbrio seja atingido, onde a concentração final será a concentração de

equilíbrio (C_e), e a massa do soluto adsorvida por unidade de massa do carvão será X/M (COONEY, 1998).

A Equação 1 pode ser usada para desenvolver a isoterma de adsorção (METCALF & EDDY, 2002). Onde,

$$X/M = \frac{(C_o - C_e).V}{m}$$

Equação 1- Para desenvolver a isoterma de adsorção

X/M = massa do material adsorvido por unidade do material adsorvente (mg/g).

C_o = Concentração inicial do adsorvato, mg/L.

C_e = Concentração final de equilíbrio, mg/L.

V = Volume de líquido no reator (volume da solução de adsorvato), L.

M = Massa do adsorvente, g.

As equações das isotermas de adsorção são expressões da relação entre a quantidade de soluto adsorvido e a concentração do soluto na fase líquida, explica (COONEY, 1998). Abaixo, a Equação de Freundlich (Equação 2). Onde,

$$X/M = K. C_e^{1/n}$$

Equação 2 - Equação de Freundlich

X/M = massa do material adsorvido por unidade do material adsorvente (mg/g).

C_e = Concentração final de equilíbrio, mg/L.

$1/n$ e K = Constantes.

A equação de Freundlich foi originalmente proposta como uma expressão empírica, sem fundamentação teórica, mas alguns investigadores se dedicaram em mostrar que a equação de Freundlich tem fundamentação teórica. Para a constante K é atribuída à capacidade ou afinidade do adsorvente e a $1/n$ é atribuída à indicação da intensidade da adsorção (EPA, 1996).

No entanto, a equação de Freundlich é bastante difundida e se aplica bem, pois contém apenas duas constantes positivas (K e $1/n$) que podem ser resolvidas quando a Equação 2 é expressa na forma logarítmica, como na Equação 3.

$$\log (X/M) = \log K + 1/n \cdot \log C_e$$

Equação 3 - Forma logarítmica

A partir da logaritimização da Equação 2, fica fácil determinar as constantes de Freundlich tornando-se equivalente a Equação 3 com uma simples regressão linear: $y = a + b \cdot x$, onde: $y = \log (X/M)$; $a = \log K$; $b = 1/n$; $x = \log C$ (KHALLOW, 2007).

De acordo com COONEY (1998), para uma adsorção favorável, o parâmetro $1/n$ deve sempre ser um valor entre zero e 1. E o grau de afinidade entre o adsorvato e o adsorvente é maior quando $1/n$ se aproxima de zero.

Segundo COONEY (1998) a equação da isoterma de Freundlich não indica que a adsorção se limita quando a superfície da monocamada está completa ($n = 1$), diferentemente da Equação de Langmuir.

Equação de Langmuir, segundo THOMAS e CRITTENDEN (1998) descreve um sistema contendo um adsorvato e um adsorvente, onde a adsorção é limitada à monocamada da superfície do material adsorvedor. Este modelo é baseado na hipótese de que as forças de interação entre as moléculas adsorvidas são desprezíveis e que cada sítio pode ser ocupado por apenas uma molécula. Todas as moléculas são adsorvidas sobre um número fixo e definido de sítios. A equação de Langmuir pode ser reduzida para baixas concentrações iniciais. Entretanto, para altas concentrações a equação prediz uma capacidade de adsorção em monocamada. A capacidade de adsorção em monocamada saturada pode ser representada pela seguinte Equação (4): Onde,

$$X/M = \frac{b \cdot q_m \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$$

Equação 4 – Adsorção em monocamada saturada

X/M = massa do material adsorvido por unidade do material adsorvente (mg/g).

C_e = Concentração final de equilíbrio, mg/L.

b e q_m = Constantes.

Para a constante q_m é atribuída à capacidade do adsorvente, ou seja, a quantidade ou concentração máxima que o adsorvente pode reter, e b refere-se à energia de ligação entre o adsorvato e o adsorvente.

Segundo EPA (1996), a equação de Langmuir é comumente usada devido a sua facilidade de aplicação. Da mesma forma que para a equação de Freundlich, existem apenas duas constantes (b e q_m) e ambas são positivas. A Equação 5 representa umas das formas linearizadas da equação de Langmuir.

$$\frac{1}{X/M} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{(b \cdot q_m \cdot C_e)}$$

Equação 5 - Formas linearizadas de Langmuir

Assim como para Freundlich, tornando-se equivalente a equação linearizada (5) com uma simples regressão linear é fácil obter o valor das constantes: $y = c + d \cdot x$, onde $y = 1/(X/M)$; o coeficiente linear é representado por: $c = 1/q_m$; e coeficiente angular é representado por: $d = 1/(b \cdot q_m)$ e $x = 1/C_e$.

O modelo de Langmuir também apresenta o modelo de equilíbrio RL (relação de Langmuir). O cálculo de RL (relação de Langmuir) é feito através da Equação 6 levando-se em conta a concentração inicial de adsorvato (C_0) e a constante b , sendo RL é um coeficiente indicador do processo de adsorção. A Tabela 1 apresenta a relação para um comportamento ideal no processo de adsorção.

$$R_L = \frac{1}{1+(b.C_0)}$$

Equação 6 - Cálculo de RL

Tabela 1 - Relação entre o coeficiente b e o processo de adsorção.

R_L	Processo de Adsorção
$0 < R_L < 1$	Favorável

Fonte: O autor

2.1.4 Materiais Adsorventes

Os materiais adsorventes são substâncias naturais e sintéticas (zeólitas, carvões ativados, argilas) sendo esses sólidos amorfos ou cristalinos e com estrutura porosa. Um bom material adsorvente deverá apresentar seletividade, eficiência, resistência mecânica, menor perda de carga possível, inércia química e baixo custo, além da possibilidade de regeneração das propriedades adsorptivas (reversão da adsorção dita dessorção) (ROUQUEROL, et. al, 1999). Trataremos a seguir das zeólitas e carvões ativados.

a) Zeólita

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos microporosos com armação estrutural incluindo cavidades ocupadas por cátions grandes e moléculas de água, ambos tendo considerável liberdade de movimento, permitindo troca iônica e desidratação reversível. A remoção das moléculas de água e a substituição dos cátions intercambiáveis não alteram a estrutura básica das zeólitas (RUTHVEN, 1988). A força, o número e densidade dos sítios determinam a atividade e seletividade da zeólita (ALMEIDA e PIMENTA, 1999).

A zeólita Y, utilizada na fabricação dos catalisadores, possui razão sílica/alumina (SAR) de aproximadamente 5,5. Esta zeólita é cristalizada na forma

sódica, ou seja, NaY, e sofre trocas iônicas com sais de amônio e/ou de terras raras e calcinações originando diversos tipos. Os fatores mais importantes que diferenciam as zeólitas são: teor de terras raras e temperatura de calcinação (ALMEIDA e PIMENTA, 1999).

Quando se procede a troca iônica apenas com cloreto de amônio, as zeólitas são do tipo N3S. Quando ambos os cloretos de amônio e de terras raras são utilizados no processo de troca, obtêm-se as zeólitas do tipo N2RS-X, onde X é o teor de terras raras final na zeólita, comumente entre 3 e 6%. As zeólitas trocadas apenas com terras raras são as do tipo RS-X, onde X normalmente varia entre 11 e 13%. O teor de terras raras influencia fortemente a acidez da zeólita (tipo, força e distribuição), o SAR de rede, o tamanho de cela unitária (A_o), o teor de sódio, e assim, a estabilidade hidrotérmica, atividade e seletividade (MAGEE e MITCHELL, 1993).

As zeólitas com maior teor de terras raras apresentam maior densidade de sítios favorecendo assim as reações de transferência de hidrogênio, resultando em redução de olefinas e naftênicos e aumento de parafinas e aromáticos (usadas na produção de gasolina). Os aromáticos, por sua vez, podem ainda sofrer reações de desidrogenação que combinadas com reações de policondensação, podem levar à formação de coque.

Posteriormente as trocas iônicas, a zeólita é submetida à calcinação com vapor. Nesta etapa ocorre desaluminação, com conseqüente aumento do SAR (razão sílica/alumina) da rede, retração da cela unitária e formação de alumina fora da rede (EFAL). O SAR (razão sílica/alumina) de rede afeta a concentração, força e distribuição de sítios ácidos na zeólita. Um SAR (razão sílica/alumina) de rede mais elevado indica uma baixa concentração de sítios, que apesar de serem mais fortes, resultam em uma menor atividade global. Para uma mesma temperatura de calcinação, quanto menor o teor de terras raras maior é o SAR razão (sílica/alumina) de rede e menor é célula unitária (A_o) (ALMEIDA e PIMENTA, 1999).

As zeólitas como adsorventes devem ser suficientemente seletivas e ter capacidade suficiente para alcançar a estabilidade e separações necessárias, e por serem economicamente viáveis durante um período prolongado de tempo. Para obter a capacidade necessária, o adsorvente deve ter uma elevada superfície específica, ou seja, ser altamente poroso com muitos poros (microporos). Além

disso, são adsorventes que realizam adsorção física (mutlicamadas), em vez da quimiossorção que tem capacidade mais limitada (monocamada) (RUTHVEN, 1988).

As zeólitas são preferidas como adsorventes na indústria química de processos porque são inorgânicas, não-inflamáveis e possuem grande resistência a altas temperaturas (VAUGHN, 1988).

O catalisador zeolítico empregado nas reações de "cracking" é granular, fino, de alta área superficial e à base de sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3). Este pó, quando atravessa uma corrente gasosa, comporta-se de modo semelhante a um fluido. A esse fenômeno denominamos fluidização, e quanto à composição, têm-se três formas diferentes de catalisador: baixa alumina (11-13% Al_2O_3), alta alumina (25% Al_2O_3) e do tipo zeolítico (cristalino). A Figura 1 mostra um esquema sobre as funções da zeólita como catalisador.

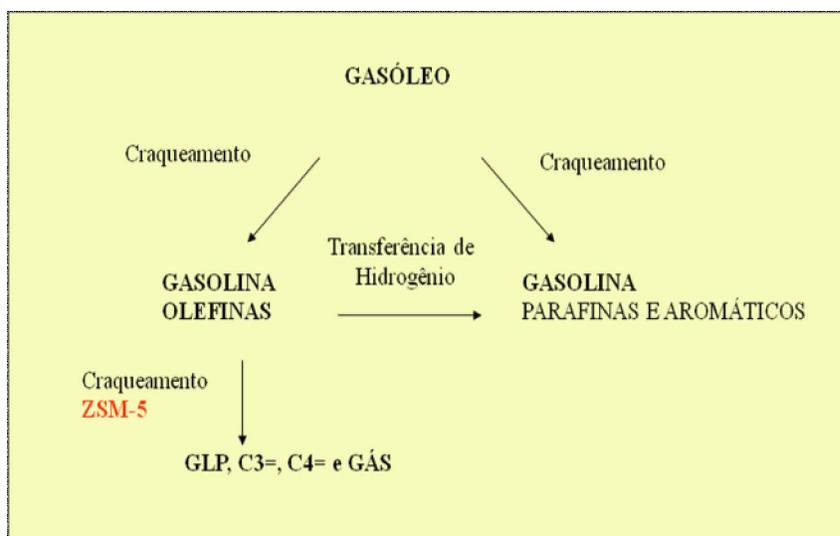


Figura 1 - Esquema mostrando a carga de produtos craqueados pela zeólita e os produtos de alto valor agregado.

Fonte: (ALMEIDA e PIMENTA, 1999)

O principal alicerce da zeólita é um tetraedro de quatro átomos de oxigênio em torno de um átomo de silício no centro (SiO_4). Os poliedros das zeólitas estão ligados entre si por átomos de oxigênio compartilhados com os cantos, e estes poliedros se ligam para formar as várias estruturas específicas, o cristal. Outros elementos tais como: o Al, Ga, Ge e Fe (HAGGERTY e BOWMAN, 1994), podem ser substituídos pelo silício, desde que se "encaixem" no centro do tetraedro de

quatro átomos de oxigênio sem muita tensão sobre o oxigênio, e que a estrutura resultante seja eletricamente neutra. Recentemente surgiu um novo tipo de zeólita, com cerca de treze elementos, incluindo Li, Be, B, Mg, Co, Mn, Zn, P, As, Ti e (HAGGERTY e BOWMAN, 1994). Estas variações na base da estrutura química alteram o tamanho dos poros disponíveis para a sorção e, por conseguinte, altera a seletividade que pode ser alcançada por uma zeólita (BLOCKI, 1993).

A diferença entre zeólita X e Y é a razão Si / Al que controla a densidade e, por conseguinte, afeta as suas propriedades adsorptivas. A zeólita com os poros intermediários com um anel de 10 oxigênios tem uma dimensão de poro de cerca de 6,0 Å (RUTHVEN, 1988). A capacidade de controlar o acesso aos sítios por reatividade selecionando a zeólita de acordo com o tamanho dos poros, bem como com a dimensão e no “site” estereoquímico é possível controlar possíveis reações químicas em nível molecular (RUTHVEN, 1988).

As zeólitas do tipo Faujasita são cristalinas com cubos simétricos. A composição generalizada da célula unitária (Na, Ca) $[Al_2Si_4O_{12} \cdot 8H_2O]$. A principal diferença existente entre o tipo X e Y é razão Si/Al compreendida entre (1-1,5) e (1,5-3,0), respectivamente (CLIFTON, 1987).

b) Carvão Ativado

O carvão ativado é um material predominantemente composto por carbono, sendo obtido pela remoção de água e outros componentes voláteis. Geralmente é produzido pelo aquecimento de compostos que contêm carbono como: madeira, açúcar, casca de coco, entre outros, na ausência ou com pouco oxigênio. É quebradiço, leve, escuro e poroso, contendo de 85% a 98% de carbono, o restante é constituído por cinzas e compostos voláteis (NEUMANN *et al.*, 2000).

A Figura 2 mostra os grânulos de carvão ativado vistos a olho nu e a sua estrutura vista em microscópio eletrônico.

Os poros dos carvões ativados são convencionalmente classificados de acordo com seu diâmetro médio, segundo a Tabela 2 (BRUNAUER *et al.*, 1940). A distribuição do tamanho dos poros apresenta grande importância na capacidade de adsorção das substâncias (LEE *et al.*, 1991).

Uma forma de caracterizar a distribuição dos poros no carvão é por meio da adsorção em fase líquida de alguns adsorvatos, por exemplo, o iodo e o azul de metileno (YENISOY, 2004).

A medida da capacidade de adsorção geralmente é feita por meio de testes padrão como o número de iodo e número de azul de metileno (SLEIKO, 1985).

A adsorção do azul de metileno vem sendo freqüentemente utilizada como um parâmetro para expressar a mesoporosidade do carvão ativado (JAGUARIBE *et al.*, 2004) e é definido como a massa da molécula de azul de metileno em gramas que pode ser adsorvido por 100g de adsorvente. Os resultados fornecem uma medida da área da superfície disponível aos adsorvatos com tamanho molecular semelhante ao do azul de metileno. Fornece a mesoporosidade do adsorvente (ASTM 2652/76). Enquanto que o número de iodo representa a quantidade de microporos presente numa amostra de carvão ativado, pois a molécula de iodo é relativamente pequena, e vai fornecer uma medida da área superficial disponível aos adsorvatos pequenos (ASTM 2652/76).

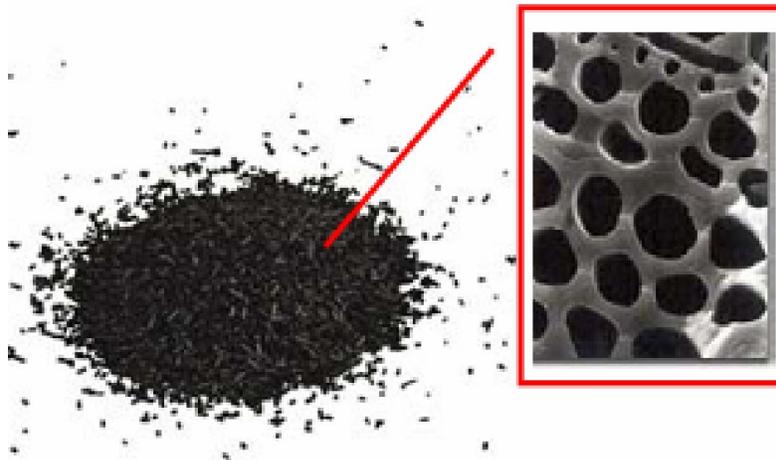


Figura 2 - Estrutura carvão ativo.
Fonte: (FERNÁNDEZ, 2006)

Tabela 2 - Classificação dos poros dos carvões ativados conforme seu tamanho

Tipo de poro	Diâmetro médio (dm)	Função principal
Microporos	<2nm	Contribuem para a maior parte da área superficial que proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, como gases. Os microporos são determinados em laboratório com a pequena molécula de iodo (I ₂).
Mesoporos	2nm < dm < 50nm	São importantes para a adsorção de moléculas médias, como corantes. Os mesoporos são determinados em laboratório empregando a molécula de azul de metileno, que também fornece informações de troca iônica.
Macroporos	> 50nm	São normalmente considerados sem importância para a adsorção. Sua função principal é servir como meio de transporte para moléculas.

Fonte: Ortiz (2000)

O número de iodo indica a massa de iodo adsorvida (mg) com um dado volume de solução com 1g de carvão ativado. Este parâmetro é definido como a massa de iodo, em miligramas, que pode ser adsorvido em um grama de adsorvente. É possível encontrar carvões ativados com número de iodo chegando a 1200 *mg/g*. Para adsorventes não convencionais, esse número é geralmente bem reduzido.

Tanto os testes de iodo como os de azul de metileno são testes padrões para a determinação de micro e mesoporos respectivamente, servindo como uma referência do tamanho dos poros do adsorvente. Assim, esses testes podem indicar a capacidade relativa da adsorção de certas espécies (ASTM 2652/76).

O padrão da *American World Works Association* (AWWA) indica que, para uma boa capacidade adsorviva do carvão ativado, a medida do número de iodo não deve ser menor do que 500mg/g de carvão. Esse mesmo padrão indica que o teor de umidade contida no carvão ativado granular não deve exceder 8% da massa.

Outra característica do carvão que é relevante no processo de adsorção é a questão da forma dos poros (MASSCHELEIN, 1992). Se os poros têm uma forma do tipo cônica, como por exemplo, nos carvões minerais, os quais serão mais eficientes para adsorção simultânea de partículas grandes (Figura 3-a) e pequenas (Figura 3-b).

Por outro lado se os poros do carvão tiverem uma estrutura de forma cilíndrica, como mostra a Figura 3 b como ocorre no carvão ativado da casca de

coco, serão muitas vezes ineficientes, pois pode ocorrer uma obstrução na entrada por uma molécula grande ou uma partícula coloidal (MASSCHELEIN, 1992).

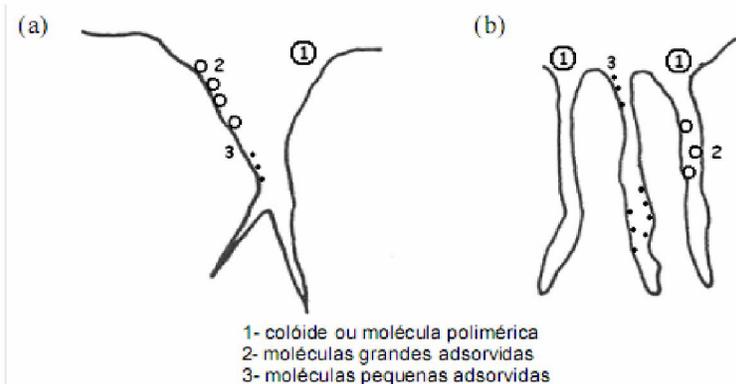


Figura 3 (“a” e “b”) - Esquema da estrutura dos poros: (a) estrutura cônica e (b) estrutura cilíndrica.

Fonte: MASSCHELEIN, 1992.

A superfície química do carvão ativado tem natureza anfótera. Isto é uma habilidade para demonstrar ambas as funcionalidades ácidas e básicas. Em grande parte, depende da presença de heteroátomo, principalmente contendo complexo de oxigênio na sua superfície. Isto determina a carga da superfície, sua hidrofobicidade e densidade eletrônica (RODRIGUEZ e REINOSO *et al.*, 2002).

Assim, quando um sólido como um material carbonáceo é imerso numa solução aquosa, ele desenvolve uma carga superficial que provém da dissociação de grupos da sua superfície ou da sua adsorção de íons contidos em solução, ou seja, a carga da superfície depende do pH da solução e das características superficiais do carbono. Uma carga negativa resultante de uma dissociação de complexos de oxigênio na superfície de caráter ácido como grupos carboxílicos e fenólicos (RODRIGUEZ e REINOSO *et al.*, 2002).

A origem da carga positiva da superfície é mais incerta porque em carbonos sem nitrogênios devido à superfície contendo complexos de oxigênio de caráter básico como pironas, ou devido à existência de regiões ricas em elétrons agindo como bases de Lewis (doadoras de pares de elétrons), as quais aceitam prótons das soluções aquosas. Em geral, Um aumento do teor de oxigênio de carbono traz uma diminuição na sua hidrofobicidade (RODRIGUEZ e REINOSO *et al.*, 2002).

Assim, PENDLETON *et al.* (2002) mostraram que a adsorção do ácido dodecanóico sobre diferentes carvões ativados diminui linearmente quando o oxigênio contido no adsorvente de carbono aumenta. Concluem também, que não houve relação com o volume de microporo do adsorvente. Moléculas de água estão vinculadas aos complexos de oxigênio da superfície por ligações de hidrogênio, reduzindo a acessibilidade de alifáticos hidrofóbicos (cadeia do ácido dodecanóico) a partes hidrofóbicas da superfície do carbono.

Este modelo explica o decréscimo da adsorção do metil-isoborneol (MIB) quando o teor de oxigênio do carbono aumenta. (PENDLETON *et al.*, 1997). Neste caso a entalpia média de deslocamento da água pela alteração do MIB (-40 para -20 *kJ/mol*) quando a concentração de sítios hidrofílicos sobre a superfície aumenta de 0,3 para 1,1 mols/g sugerindo que é mais difícil para as moléculas de MIB se deslocar através das moléculas de água pela superfície de carbono quando o teor de oxigênio aumenta.

A Tabela 3 mostra exemplos de adsorventes e algumas propriedades importantes desses materiais.

Tabela 3 - Características básicas de adsorventes comuns.

Adsorvente	Hidrofilidade	Hidrofobicidade	Amorfo	Estrutura
Carvão Ativado		ü	ü	
Polímeros		ü	ü	
Sílica Gel	ü		ü	
Alumina Ativada	ü		ü	
Peneiras de carbono molecular		ü		ü
Silicato		ü		ü
Zeólitas	ü			ü

Fonte: O autor

2.2 PRODUÇÃO DE ADSORVENTES DE BIOMASSA AMILÁCEA

2.2.1 Precursor - Biomassa Amilácea

O amido tem sido muito utilizado em pesquisas como agente auxiliar na produção de adsorvente. O amido tem a vantagem de ser termoplástico, biodegradável, polímero natural, barato, renovável e abundante. Quando misturado a determinado material adsorvente, pode contribuir para a formação de novos microporos, funcionando como uma matriz ou suporte orgânico para o adsorvente. Também pode ser usado na preparação de cápsulas, em substituição do isopor, na produção de muitos materiais onde o caráter biodegradável seja requerido (ALMEIDA *et al.*, 2001).

A obtenção de materiais porosos com amido é uma técnica de consolidação direta fundamentada nas suas propriedades de formação de gel em água, tornando possível seu uso como conformador e elemento formador de poros. Esta técnica permite um bom controle da porosidade final do produto, pois terá o formato inicial dos grãos de amido já considerando sua expansão no meio aquoso (ALMEIDA *et al.*, 2001).

2.2.1.1 Considerações importantes sobre o amido

O amido é uma substância de alto peso molecular, cuja capacidade hidrofílica é determinada pela presença de grupos-OH fortemente polares. Devido ao seu alto peso molecular, pode chegar a assumir valores da ordem de unidades de milhar.

O amido pode ser usado como adsorvente de metais em solução aquosa, podendo ser adsorvido numa superfície mineral (zeólita) e impor fortes propriedades hidrofílicas ao mineral. Os mecanismos de adsorção do amido na superfície dos óxidos em soluções aquosas, por exemplo, sugerem que esta adsorção acontece

basicamente devido à ligação dos hidrogênios pertencentes aos grupos OH do amido aos átomos de oxigênio na superfície do mineral, principalmente em sistemas hematita/quartzo (RABOCKAI, 1979).

O amido é composto por dois polímeros de estruturas diferentes; a amilose a qual é essencialmente linear consistindo de unidades de D-glicose unidas entre si por ligações glicosídicas e a amilopectina, molécula muito grande e altamente ramificada constituída de unidades D-glicose, sendo essas cadeias, por sua vez, ligadas entre si (CEREDA, 2001 e SCHLEMMER, 2007).

A proporção de amilose e amilopectina, e suas respectivas estruturas moleculares podem variar, diferenciando os amidos. A Figura 4 mostra a estrutura do grânulo de amido.

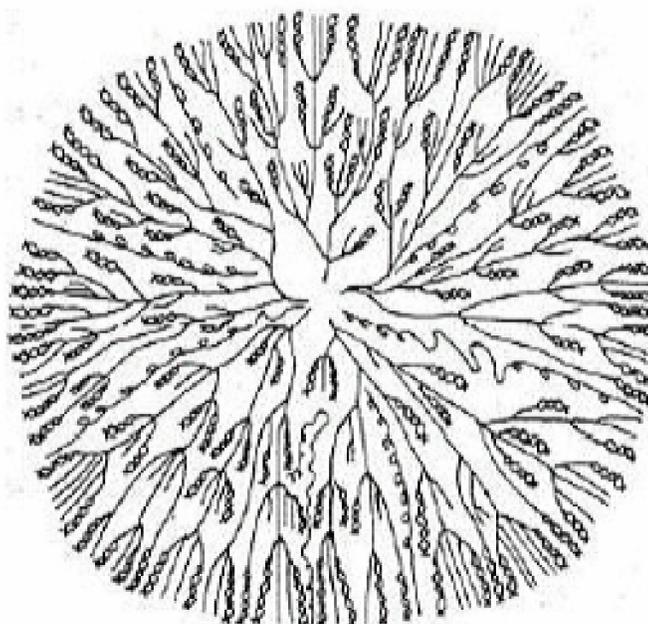


Figura 4 - Grânulo de amido O tamanho dos grânulos de amido está compreendido entre 1 a 100 μm .
Fonte: FENIMAN (2004).

Quando o amido é aquecido em excesso de água, acima da temperatura em que se encontra na forma pastosa, a estrutura cristalina é rompida devido ao relaxamento de pontes de hidrogênio e as moléculas de água interagem com os grupos hidroxilas da amilose e da amilopectina. Isso causa um aumento do tamanho

dos grânulos devido ao inchamento e também ocorre parcial solubilização (HOOVER, 2001).

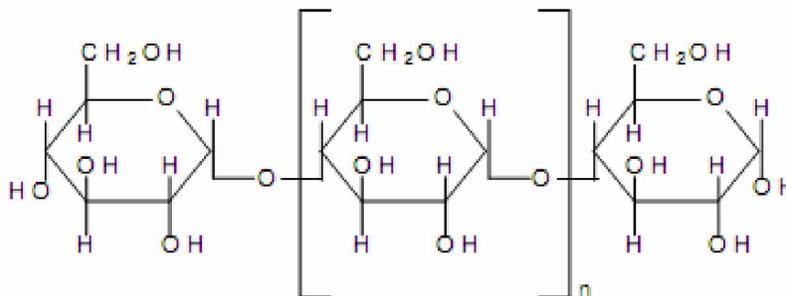
O poder de inchamento dos grânulos, que pode ser determinado pelo aquecimento da amostra de amido em excesso de água, é definido como o peso do sedimento inchado (g) por grama e amido. A solubilidade do amido também pode ser determinada na mesma suspensão; ela é expressa como a porcentagem (em peso) da amostra de amido que é dissolvida após aquecimento (HOOVER, 2001).

A análise de amidos por espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR) tem sido associada à quimiometria para caracterização de diferenças estruturais em amidos quimicamente modificados. A espectroscopia FTIR é uma técnica acessível e quando seus resultados são explorados adequadamente fornece informações estruturais importantes (TAKIZAWA, 2002).

THOMAS e CRITTENDEN (1999) realizaram análise de espectroscopia de FTIR de amidos modificados de grau alimentício comercializados no Brasil e encontraram bandas na região próxima a 1730 cm^{-1} , o que pode ser atribuído à presença de grupos carbonilas - Figura 5 a, que não existem no amido nativo.

A amilose é um polímero essencialmente linear, Embora ilustrada tipicamente por uma estrutura linear de cadeia, a amilose de fato é freqüentemente helicoidal. O interior da hélice contém átomos de hidrogênio sendo, portanto, hidrofóbico e permite que a amilose forme complexos com ácidos graxos livres, com componentes glicéridos dos ácidos graxos, com alguns álcoois e com iodo. A complexação com iodo é uma importante ferramenta de diagnóstico para caracterização do amido. A Figura 5 b mostra a estrutura da amilose (CEREDA, 2001).

(a)



(b)

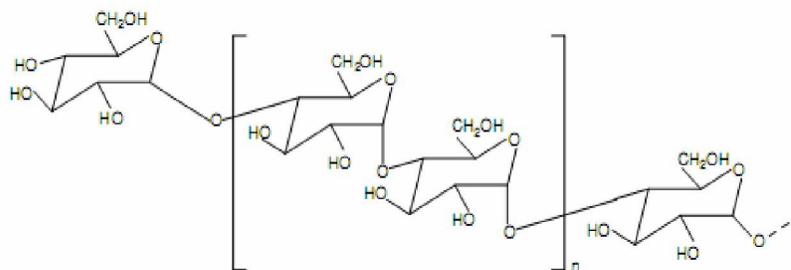


Figura 5 (“a” e “b”)- Estrutura do amido (a) e da amilose (b).
Fonte: SCHLEMMER, 2007.

O teor de amilose é comumente medido por métodos que envolvem a reação com iodo, como potenciométricos, amperométricos, ou espectrofotométricos pela medida da absorvância do complexo amido-iodo. Esses métodos se baseiam na capacidade que a estrutura helicoidal da amilose tem em formar complexos de inclusão com iodo, apresentando uma coloração azul característica, pela absorção máxima no comprimento de onda de 620 nm. Quanto maior a afinidade por iodo, maior será o teor de amilose do amido (CEREDA, 2001).

Na Tabela 4 é possível visualizar alguns teores de amilose de amidos de fontes tropicais determinados por alguns autores e apresentados resumidamente no trabalho de TAKIZAWA *et al.*, (2004).

Tabela 4 - Teor de amilose em alimentos contendo amido.

Fonte	Amilose (%)
Batata	25,4
Batata doce	19,1
Mandioca salsa	23,0
Milho	24,5
Milho serroso	1,1
Mandioca	18,6

Fonte: TAKIZAWA *et al.*, (2004).

A amilopectina foi descrita por FRANCO *et al.* (2001), HOOVER (2001) como uma grande molécula altamente ramificada. As moléculas de amido desenvolvem-se a partir de uma única unidade de D-glucopiranosil que são adicionadas

seqüencialmente, doadas unidades a D-glucoporinanosil unidas por ligações glicosídeas, como pode ser observado na Figura 6.

A molécula de amilopectina é constituída por uma cadeia principal, chamada cadeia C, que possui um grupamento final não redutor e numerosas ramificações, chamadas de cadeias B, nas quais o terceiro tipo de cadeia, as cadeias A, são fixadas. A amilopectina está presente em todos os amidos conhecidos, constituindo em torno de 75% dos amidos mais comuns e possui peso molecular de 107 a 109 g/mol, dependendo de sua origem (FRANCO *et al.*, 2001).

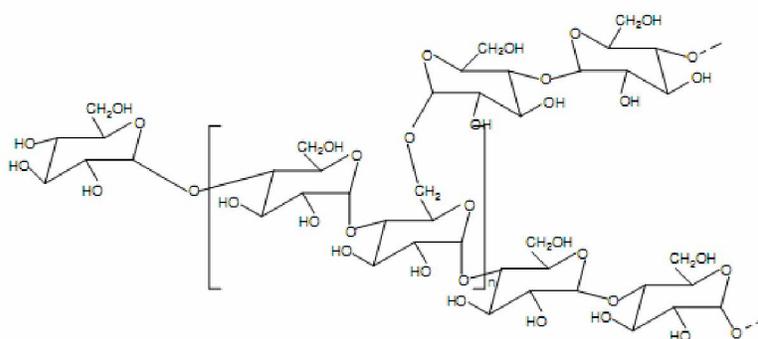


Figura 6 - Estrutura da amilopectina.
Fonte: SCHLEMMER, 2007.

A compreensão da estrutura dos grânulos de amido, segundo PERONI (2003) em sua dissertação de mestrado é importante para o entendimento das propriedades físico-químicas, as quais determinam seus comportamentos nos mais diversos processos industriais.

A estrutura fina da amilopectina tem sido assunto de pesquisas durante os últimos anos. Vários modelos estruturais têm sido propostos para explicar o modo das cadeias unitárias arranjam-se para proporcionar estrutura altamente ramificada (FRANCO *et al.*, 2001).

2.2.2 Aditivo mineral – catalisador exaurido (CAT)

O catalisador de FCC consiste, em geral, de dois constituintes principais:

- a) Zeólita - principal responsável pela atividade e seletividade. Usualmente, emprega-se uma *faujasita* sintética do tipo Y, submetida a trocas iônicas com amônia ou terras-raras e ultra-estabilização com vapor.
- b) Matriz - responsável pelas propriedades físicas do catalisador, podendo ainda conferir alguma função catalítica, como o craqueamento de moléculas pesadas.

A atividade de um catalisador é uma medida direta da capacidade do catalisador em promover as reações de craqueamento. É caracterizada por um maior rendimento de produtos comerciais em relação à quantidade de catalisador utilizado, sendo função de sua composição química e de sua área superficial (ALMEIDA e PIMENTA, 1999).

Com o uso, o catalisador vai perdendo sua atividade (mais fortemente no início, regredindo progressivamente com o tempo), devido às contaminações que vai sofrendo com o processo (coque e metais), portanto, periodicamente, é feita a adição de catalisador virgem para manter a sua atividade, bem como repor o inventário, para compensar as perdas pela chaminé (ALMEIDA e PIMENTA, 1999).

A desativação pode ser notada por um aumento anormal das quantidades de hidrogênio e metano produzidas. Um catalisador de craqueamento pode apresentar-se de três formas distintas quanto ao uso (ALMEIDA e PIMENTA, 1999):

- a) Catalisador virgem – é aquele que ainda não tomou parte nas reações de craqueamento. Ele é branco e com a atividade máxima especificada;
- b) Catalisador gasto (exaurido) – é aquele que tomou parte nas reações de craqueamento, estando impregnado de coque. Seu teor de carbono é de 1,0 a 1,2% em massa e sua coloração preta;
- c) Catalisador regenerado – é aquele que tomou parte nas reações de craqueamento, porém já foi queimada parte do coque a ele agregado, estando apto a promover novas reações. Seu teor de coque é de 0,1 a 0,5% em massa e sua cor cinza clara.

As aluminas ativas no catalisador de FCC contribuem com a acidez, acessibilidade e mesoporosidade adequados ao pré-craqueamento das moléculas pesadas. Os compostos produzidos neste pré-craqueamento podem então penetrar nas cavidades zeolíticas e serem posteriormente craqueados pela zeólita. Por outro lado as aluminas com alta área específica tendem a se comportar como excelentes suportes para os metais contaminantes, mantendo-os altamente ativos para as reações indesejáveis de desidrogenação. Estes componentes ou aditivos são usados principalmente para craqueamento de cargas pesadas, funcionando como um *trap* de metais e são projetados para reduzir o efeito deletério dos metais no desempenho do catalisador, como ocorre no caso do vanádio e do níquel, os quais causam parcial destruição da zeólita. Esse fator explica o alto teor desses dois metais na composição do catalisador exaurido (ALMEIDA e PIMENTA, 1999).

A vida útil de um catalisador em um processo industrial varia de alguns segundos (catalisadores de craqueamento) até vários anos (catalisadores à base de ferro, na síntese da amônia). A desativação ou perda da atividade catalítica é um fenômeno que acompanha invariavelmente o processo catalítico, o que torna este fenômeno relevante, pois hoje mais de 80% dos processos industriais são de natureza catalítica. Basicamente, os processos de desativação podem ser classificados em três tipos (ALMEIDA e PIMENTA, 1999):

- a) Envenenamento: refere-se à deposição de pequenas quantidades de materiais (como S, As e metais) nos sítios ativos do catalisador, levando à perda da atividade destes pontos específicos promotores da reação sem o bloqueio ou entupimento dos poros do catalisador. Já foi um nome aplicado a todas as formas de desativação catalítica, sendo atualmente o mecanismo mais bem documentado e melhor identificado de todos.
- b) Bloqueio: processo de desativação do catalisador que pode ser de natureza física ou química. Ao contrário do envenenamento, o mecanismo de bloqueio envolve a agregação de significativas quantidades de depósitos de materiais em locais específicos da superfície do catalisador. O mais típico processo de desativação por

bloqueio é aquele relacionado ao depósito de altos teores de materiais carbonáceos, o qual forma-se, geralmente, por reações envolvendo o próprio reagente ou produto da reação.

- c) Sinterização: ao contrário dos outros mecanismos, é um processo físico associado à perda da área superficial quando o sistema catalítico é submetido a uma temperatura acima da faixa normal de operação. Estas elevações de temperatura podem ocorrer ao longo de todo o catalisador, como também podem acontecer em pontos específicos onde a reação ocorre.

O destino final do catalisador exaurido é geralmente encaminhado para aterros ou vendido para indústrias cimenteiras.

As vantagens do uso da zeólitas exauridas dos processos de FCC como adsorventes são:

- a) É adquirida a partir de resíduo abundante o qual pode ser reaproveitado;
- b) As resinas poliméricas trocadoras de íons disponíveis comercialmente são relativamente caras;
- c) A estrutura da zeólita confere seletividade por tamanho, forma e carga;
- d) Estabilidade térmica e resistência à radiação.

2.2.3 Carbonização

Essa é a etapa de pirólise da matéria orgânica em atmosfera inerte, visando a eliminação de matérias voláteis e espécies que não constituem o arranjo carbônico. Isso efeito para o aquecimento da carbonização é possibilitar a obtenção de uma estrutura parcialmente ordenada de cadeia curta com a formação de lamelas gráficas distorcidas (ROUQUEROL *et al.*, 1999).

A pirólise na temperatura menor que 700°C resulta na perda de água, dióxido de carbono e moléculas orgânicas de diferentes tamanhos de cadeia (alcoóis,

cetonas, ácidos, etc). Há um aumento progressivo na relação C/H e C/O, mas em contra partida, os heteroátomos (O, N, S, Cl, P, etc) permanecem quimicamente ligados a macromoléculas aromáticas e essas são transformadas em complexos superficiais promovendo desta forma as características típicas do material (ROUQUEROL, *et al.*, 1999).

2.2.4 Ativação

2.2.4.1 Física

A ativação física ocorre em duas etapas. Na primeira, o material carbonoso se carboniza em um produto intermediário, cujos poros são muito pequenos – inacessíveis - para que seja um adsorvente útil. O desenvolvimento da estrutura porosa para produzir uma área de superfície interna acessível ocorre quando o produto carbonizado reage com uma atmosfera de vapor, dióxido de carbono, ar e uma mescla desses gases em temperaturas entre 800 °C e 1000 °C. Tal reação favorece o aumento dos tamanhos dos poros (FERNÁNDEZ, 2006).

O controle da temperatura é crítico, pois se a velocidade de reação for muito lenta, pode ocasionar uma diminuição do tamanho da partícula deixando seu interior inativo pela inacessibilidade (BANSAL *et al.*, 1988).

A ativação com vapor ocorre entre 850 °C e 950 °C em ausência de oxigênio, já que sua presença causa diminuição do rendimento na produção de carvão ativado e na porosidade. A ativação com dióxido de carbono é uma ativação menos energética comparada à ativação com vapor. Ocorre em temperatura entre 850 °C e 1000 °C. Sendo o dióxido de carbono uma molécula maior do que a água, a difusão mais lenta ocorre através da estrutura porosa do carbono, diminuindo assim a quantidade de microporos (BANSAL *et al.*, 1988).

A ativação com oxigênio, além de produzir poros, também produz uma grande quantidade de óxidos sobre a superfície do material e uma diminuição no rendimento

da produção de carvão ativado, sendo essa ativação limitada nos processos industriais.

Na Tabela 5 são mostrados os tipos de forças envolvidas no processo de sorção, bem como os calores de reação envolvidos na formação de ligações.

Tabela 5 - Forças envolvidas na formação das ligações atômicas.

Força envolvida	Calores de reação (<i>kJ/mol</i>)
Iônica	~ 1000
Metálica	~ 300
Covalente	~ 200
Ligações de Hidrogênio	~ 50
Van der Waals	~ 20

Fonte: O autor

2.2.4.2 Química

A ativação química ocorre normalmente com precursores de base orgânica. O material a ser ativado é impregnado com um agente químico ativante, o qual degrada o material orgânico. Geralmente, após a etapa de impregnação com agente ativante, o material é submetido a uma reação pirolítica ou é tratado termicamente (400-900 °C) numa atmosfera sem ou quase isenta de oxigênio. Esse processo de ativação ácida seguida de ativação térmica faz com que o material se desidrate com a ação ácida e térmica e que a estrutura do material aromatize, criando uma estrutura tridimensional rígida pelo entrecruzamento da matriz do carvão ativado (FERNÁNDEZ, 2006).

Os agentes ativantes mais comumente utilizados são o hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, ácido fosfórico, cloreto de zinco e ácido sulfúrico. Esses agentes possuem em comum sua ação desidratante, influenciando, durante o processo de pirólise, na inibição da formação de ácido acético e metanol, entre outras espécies, aumentando a quantidade de carvão produzida (FERNÁNDEZ, 2006).

Observa-se, desta maneira, que a forma dos poros formados em ativação química e física se distingue. Enquanto na ativação ácida os poros têm forma

cilíndrica e na ativação física os poros são cônicos (Figura 3). Os poros na forma de cilíndrica se formam durante ativação química em temperaturas de 500 °C. Os gases que se formam durante a decomposição térmica da estrutura criam buracos no material plástico (BANSAL *et al.*,1988).

Além disso, durante a ativação física com vapor a temperaturas entre 850-950 °C existe um gradiente de concentração entre a entrada ao centro dos poros. Portanto, o processo de oxidação que ocorre, provoca a ativação mais importante sobre a entrada dos poros, que apresenta a maior concentração de ativar o agente, comparado com o centro de tudo e, portanto, é mais usual para obter poros cônicos abertos (BANSAL *et al.*,1988).

Na ativação química realizada com cloreto de zinco ($ZnCl_2$), a temperatura ótima é de 600-700 °C, temperaturas abaixo das utilizados na ativação física, promovendo o desenvolvimento da estrutura poroso. A distribuição do tamanho dos poros no carvão ativado final é fortemente influenciada pelo grau de impregnação. Geralmente, o aumento do grau de impregnação aumenta o diâmetro dos poros do carvão. Mas devido a problemas ambientais causados pelo uso do cloreto de zinco, esse vem sendo utilizado menos e substituído por outros como ácidos e hidróxidos (BANSAL *et al.*,1988).

Para a ativação com ácido fosfórico (H_3PO_4), a temperatura de ativação deve ocorrer de 350-600°C para produzir carvão de recursos semelhantes aos acima referidos, com tamanho de partículas muito pequenas (BANSAL *et al.*, 1988).

A Tabela 6 mostra as diferenças observadas entre adsorção química e adsorção física (RABOCKAI, 1996).

Tabela 6 - Relação entre as características entre adsorção física e química.

Características	Adsorção física	Adsorção química
Interação	Van der Walls	Análoga à de ligações químicas
Entalpia	< 10 kJ/mol	> 20 kJ/mol
Quantidade Adsorvida	Depende mais do adsorvato que do adsorvente	Depende tanto do adsorvato como do adsorvente
Especificidade	Baixa	Alta
Tipo de Adsorção	Possível em multicamadas	Monocamada

Fonte: RABOCKAI, 1996.

2.3 CONSIDERAÇÕES SOBRE ALGUNS METAIS PESADOS

Os metais pesados estão entre os mais prejudiciais contaminantes inorgânicos, e devido a sua alta toxicidade aos seres humanos, esses metais geram grande preocupação para as autoridades governamentais e ambientais. São representados pelos elementos de transição e também de alguns metais representativos.

Os organismos vivos, de uma forma geral, são significativamente afetados pela quantidade e forma química desses metais. Alguns são considerados nutrientes e desempenham funções vitais nos organismos como sódio, cálcio, magnésio, ferro, zinco, etc. Outros metais, entretanto, são considerados tóxicos em baixíssimos teores como o cobre, níquel, cromo e cádmio, os quais terão ênfase neste trabalho.

As concentrações máximas desses cátions na água potável e nos efluentes são controladas por lei pelo Ministério da Saúde (Portaria 518 de 2004) e pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) pela resolução 357 de 2005. Os níveis máximos desses metais na água potável e efluente são mostrados na Tabela 7.

A seguir serão fornecidas informações específicas sobre os metais pesados que serão tratados neste trabalho.

Tabela 7 - Valores máximos de Cu^{+2} , Ni^{+2} , Cr^{+3} e Cd^{+2} para água potável e efluente.

Parâmetro	Água potável limite máximo (mg/l)	Parâmetro	Efluente limite máximo (mg/l)
Cobre	2,0	Cobre dissolvido	1,0
Níquel Total	0,05	Níquel Total	2,0
Cromo III	0,05	Cromo III	1,0
Cádmio Total	0,05	Cádmio Total	0,20

Fonte: (adaptado Ministério da Saúde, 2004).

2.3.1 Cobre - Cu

O cobre tem vários usos, como na fabricação de tubos, válvulas, acessórios para banheiro e está presente em ligas e revestimentos. Na forma de sulfato ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) é usado como algicida. As fontes de cobre para o meio ambiente incluem minas de cobre ou de outros metais, corrosão de tubulações de latão por águas ácidas, efluentes de estações de tratamento de esgotos, uso de compostos de cobre como algicidas aquáticos, escoamento superficial e contaminação da água subterrânea a partir do uso agrícola do cobre e precipitação atmosférica de fontes industriais. O cobre ocorre naturalmente em todas as plantas e animais e é um nutriente essencial em baixas doses.

Estudos indicam que uma concentração de 20 mg/L de cobre ou um teor total de 100 mg/L por dia na água é capaz de produzir intoxicações no homem, com lesões no fígado. Concentrações acima de 2,5 mg/L transmitem sabor amargo à água; acima de 1 mg/L produz coloração em louças e sanitários. Para peixes, muito mais que para o homem, as doses elevadas de cobre são extremamente nocivas. Concentrações de 0,5 mg/L são letais para trutas, carpas, bagres, peixes vermelhos de aquários ornamentais e outros. Os micro-organismos morrem em concentrações acima de 1,0 mg/L. O padrão de potabilidade para o cobre, de acordo com a Portaria 518, é de 2 mg/L (adaptado Ministério da Saúde, 2004).

A principal forma de exposição do cobre para a população é através da ingestão de bebidas, alimentos e água potável. O limite máximo aceitável não foi determinado pelo International Programme On Chemical Safety devendo ficar na faixa de alguns miligramas por dia (EPA, 1996).

2.3.2 Cádmio - Cd

O cádmio pode ser encontrado em minerais na forma de óxidos, cloretos e sulfatos. A espécie mais comum do cádmio é na forma de íons Cd^{+2} .

O cádmio é encontrado na natureza quase sempre junto com o zinco, em proporções que variam de 1:100 a 1:1000, na maioria dos minérios e solos. É um

metal que pode ser dissolvido por soluções ácidas e pelo nitrato de amônio. Quando queimado ou aquecido, produz o óxido de cádmio, pó branco e amorfo ou na forma de cristais de cor vermelha ou marrom. É obtido como subproduto da refinação do zinco e de outros minérios, como chumbo-zinco e cobre-chumbo-zinco. A galvanoplastia (processo eletrolítico que consiste em recobrir um metal com outro) é um dos processos industriais que mais utiliza o cádmio (entre 45 a 60% da quantidade produzida por ano). O homem expõe-se ocupacionalmente na fabricação de ligas, varetas para soldagens, baterias Ni-Cd, varetas de reatores, fabricação de tubos para TV, pigmentos, esmaltes e tinturas têxteis, fotografia, litografia e pirotecnia, estabilizador plástico, fabricação de semicondutores, células solares.

A água é outra fonte de contaminação e deve ser considerada não somente pelo seu consumo como água potável, mas também pelo seu uso na fabricação de bebidas e no preparo de alimentos. Sabe-se que a água potável possui baixos teores de cádmio (cerca de 1 mg/L), o que é representativo para cada localidade. O cádmio é um elemento de vida biológica longa (10 a 30 anos) e de lenta excreção pelo organismo humano. O órgão alvo primário nas exposições ao cádmio em longo prazo é o rim. Os efeitos tóxicos provocados por ele compreendem principalmente distúrbios gastrointestinais, após a ingestão do agente químico. A inalação de doses elevadas produz intoxicações agudas, caracterizadas por pneumonite e edema pulmonar (SALGADO 1996).

É um metal que se acumula em organismos aquáticos, possibilitando sua entrada na cadeia alimentar. O padrão de potabilidade fixado pela Portaria 518 do Ministério da Saúde é de 0,005 mg/L de cádmio.

2.3.3 Níquel - Ni

O níquel e seus compostos são utilizados em galvanoplastia, na fabricação de aço inoxidável, manufatura de baterias Ni-Cd, moedas, pigmentos, entre outros usos. Concentrações de níquel em águas superficiais naturais podem chegar a 0,1 mg/L; valores elevados podem ser encontrados em áreas de mineração. Na água potável, a concentração do metal normalmente é menor que 0,02 mg/L, embora a

liberação de níquel de torneiras e acessórios possa contribuir para valores acima de 1 mg/L.

A maior contribuição antropogênica para o meio ambiente é a queima de combustíveis, além da mineração e fundição do metal, fusão e modelagem de ligas, indústrias de eletrodeposição, fabricação de alimentos, artigos de panificadoras, refrigerantes e sorvetes aromatizados. Doses elevadas de níquel podem causar dermatites nos indivíduos mais sensíveis. A principal via de exposição para a população não exposta ocupacionalmente ao níquel e não fumante é o consumo de alimentos. A ingestão de elevadas doses de sais causa irritação gástrica. O efeito adverso mais comum da exposição ao níquel é uma reação alérgica; cerca de 10 a 20% da população é sensível ao metal. A Portaria 518 não estabelece um valor máximo permitido de níquel na água potável, já a Organização Mundial da Saúde recomenda o valor de 0,07 mg/L (Adaptado Ministério da Saúde, 2004).

2.3.4 Cromo - Cr

O cromo é utilizado na produção de ligas metálicas, estruturas da construção civil, fertilizantes, tintas, pigmentos, curtumes, preservativos para madeira, entre outros usos. A maioria das águas superficiais contém entre 1 e 10 µg/L de cromo. A concentração do metal na água subterrânea geralmente é baixa (< 1 µg/L). Na forma trivalente, o cromo é essencial ao metabolismo humano e sua carência causa doenças. Na forma hexavalente, é tóxico e cancerígeno. Os limites máximos são estabelecidos basicamente em função do cromo hexavalente. A Portaria 518 estabelece um valor máximo permitido de 0,05 mg/L de cromo na água potável (adaptado Ministério da Saúde, 2004).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PRODUÇÃO DE ADSORVENTE CARBONÁCEO DE BIOMASSA AMILÁCEA

3.1.1 Matérias - primas

3.1.1.1 Aditivo mineral – catalisador exaurido

A carga mineral usada na produção dos adsorventes carbonáceos de biomassa amilácea foi uma amostra de zeólita exaurida (CAT), fornecida pela Refinaria Getúlio Vargas (REPAR/PETROBRAS), do mesmo lote utilizado por STACHIW et al., 2008.

A Tabela 8 apresenta as composições químicas, determinadas por fluorescência de raios-x da amostra de CAT, de granulometria média de 100 mesh e cor acinzentada (Figura 7).

Tabela 8 - Composição química do catalisador de FCC exaurido.

Substância	Zeólita Exaurida (cat) (%)
SiO ₂	55,21
Al ₂ O ₃	39,95
Fe ₂ O ₃	0,72
SO ₃	0,06
CaO	0,05
Na ₂ O	0,30
TiO ₂	0,27
P ₂ O ₅	0,82
La	1,82
Ce	0,36
Ni	0,22

Fonte: STACHIW et. al., 2008.



Figura 7 - Fotografia da amostra de catalisador exaurido.

Fonte: STACHIW et. al., 2008.

a) Biomassa amilácea

O amido de mandioca comercial da marca YOKI foi adquirido no comércio local. A Tabela 9 apresenta a composição química da amostra amilácea e a sua imagem ilustrativa (Figura 8).

Tabela 9 - Composição química do amido de mandioca.

Substância (porção 20g)	Amido de Mandioca (%)
Valor energético	70 kcal
Carboidratos	18 g (94%)

Fonte: adaptada (YOKI, 2010).



Figura 8 - Amostra de amido de mandioca.
Fonte: adaptada (YOKI, 2010).

3.1.2 Reagentes e Soluções

Os principais reagentes e soluções empregadas foram: azul de metileno, ácido fosfórico, água deionizada, Padrão de iodo, indicador de amido, tiosulfato de sódio, dicromato de potássio, ácido clorídrico, solução tampão Merck, Padrões SpecSoL® Multielementares para Plasma (ICP-AES) - MICPG10-1000 (ICP Padrão G10 Multielementar 23 elementos): Ag 100 ppm, Al 100 ppm, B 100 ppm, Ba 100 ppm, Bi 100 ppm, Ca 100 ppm, Cd 100 ppm, Co 100 ppm, Cr 100 ppm, Cu 100 ppm, Fe 100 ppm, Ga 100 ppm, In 100 ppm, K 100 ppm, Li 100 ppm, Mg 100 ppm, Mn 100 ppm, Na 100 ppm, Ni 100 ppm, Pb 100 ppm, Sr 100 ppm, Tl 100 ppm, Zn 100 ppm em ácido nítrico 5%. Certificado de análise com rastreabilidade ao NIST (*National Institute of Standards and Technology*) USA.

3.1.3 Materiais

Cápsula de porcelana, cadinho, kitassato, pipetas graduadas e volumétricas, filtro poroso, bastão de vidro, espátula, bécker, funil de vidro e porcelana, buretas, conexão, provetas, dessecadores, balões volumétricos, vidro de relógio, erlemeyers com boca esmerilhada, pissete, papel toalha.

3.1.4 Equipamentos

Os equipamentos empregados foram os seguintes: estufa, balança analítica, moinhos de facas, forno mufla, manta elétrica, bomba de vácuo, peneira de 100 mesh, pHmetro, agitador, capela, bomba de vácuo, espectrômetro de ultravioleta SHIMADZU modelo CARY 50, mesa agitadora do tipo shaker marca TECNAL modelo TE-420, Microscópio eletrônico de varredura PHILIPS modelo XR30 e metalizador BALTEC, modelo SCD005, Espectrômetro de infravermelho de marca BOMEM e modelo MB100, difratômetro de raios-x PHILIPS ANALYTICAL modelo

PW 1830 e Espectrômetro de Plasma (ICP com detector ótico) da marca Perkin Elmer, modelo OPTIMA 2100 DV.

3.1.5 Procedimentos Experimentais

a) Caracterização do aditivo mineral: CAT - ABNT NBR 10004/2004.

- Teste de lixiviação - A lixiviação é definida como o processo para determinação da capacidade de transferência de substâncias orgânicas e inorgânicas presentes no resíduo sólido, por meio de dissolução no meio extrator.

Procedimento – Determinou-se a solução de extração de acordo com o pH apresentado pelo catalisador exaurido, no caso ácido fosfórico 30% e ácido acético 5 mol/L, e em seguida submeteu-se uma pequena massa do catalisador exaurido a estas soluções extratoras sob agitação por 18 ± 2 h a 30 ± 2 rpm no agitador rotatório, em seguida, filtrou-se a amostra. Os parâmetros de interesse foram analisados no filtrado empregando a espectroscopia de emissão em plasma (ICP). Os resultados obtidos com as análises no extrato lixiviado foram comparados com os constantes no anexo F da norma ABNT NBR 10004/2004 (Anexo F).

- Teste de solubilização – Adicionou-se 100 mL de água destilada a 25 gramas do catalisador exaurido (diâmetro de 9,5mm) e posteriormente agitou-se a mistura a 30 rpm por 5 min e deixou-se em repouso por sete dias, a 25 °C. Após esse período de repouso, filtrou-se a amostra e foram analisados os parâmetros de interesse por espectroscopia de plasma. Os dados obtidos com as análises no solubilizado foram comparados com os constantes no anexo G da norma ABNT NBR 10004/2004 (Anexo G)

b) Produção dos adsorventes carbonáceos de biomassa amilácea

A Figura 9 apresenta um diagrama esquemático dos procedimentos adotados para a realização das atividades experimentais.

c) Preparo da amostra precursora

As matérias-primas empregadas na produção dos adsorventes foram o catalisador de FCC exaurido e amido de mandioca de marca comercial. Foram estabelecidas três diferentes relações amido – CAT, para a produção dos adsorventes (30:70, 50:50 e 30:70).

Procedimento – Adicionou-se água às misturas amido: zeólita para a produção de uma pasta homogênea. Esta pasta foi então seca em estufa (100 °C) por 2h, resfriada e moída em moinho de facas e peneirada em malha de 100 mesh.

A Figura 10 mostra o material precursor (inicialmente pasta amido: CAT) após secagem em estufa.

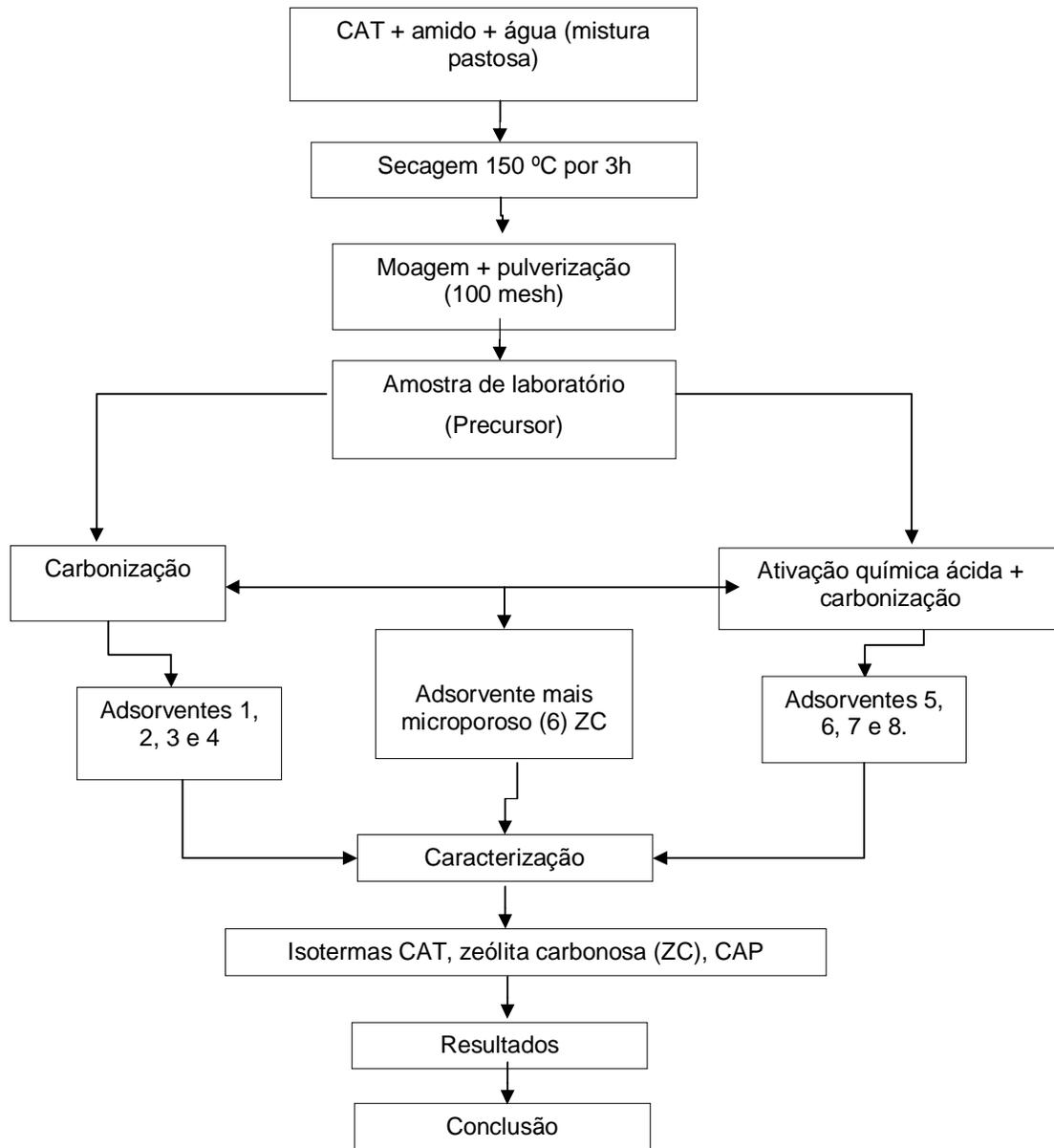


Figura 9 - Diagrama esquemático dos procedimentos experimentais na produção dos adsorventes, onde: adsorvente 1 - AZ (3070) M(500), Adsorvente 2 - AZ (5050) M(500), Adsorvente 3 - AZ (3070) M(700), Adsorvente 4 - AZ (5050) M(700), Adsorvente 5 - AZ (3070) M(500) H₃PO₄ 30, Adsorvente 6 - AZ (5050) M(500) H₃PO₄ 30, Adsorvente 7 - AZ (3070) M(700) H₃PO₄ 30, Adsorvente 8 - AZ (5050) M(700) H₃PO₄ 30, Adsorvente 9 - AZ (4060) M(600) H₃PO₄ 15.

Fonte: O autor



Figura 10 - Resultado da pasta da mistura amido, zeólita e água após secagem em estufa

Fonte: adaptada (YOKI, 2010).

d) Carbonização das Amostras

- Sem ativação - As amostras precursoras contendo diferentes proporções amido: CAT foram carbonizadas em forno mufla por 2 h, nas condições estipuladas na Tabela 12, em cápsula de porcelana coberta com outra cápsula de porcelana invertida, de forma a impedir o contato da amostra com o oxigênio, evitando oxidação (combustão) da amostra. Após a carbonização, o conjunto foi resfriado em dessecador e a amostra pesada para cálculo do rendimento e acondicionada em embalagens de vidro bem vedadas, guardadas ao abrigo de luz e umidade e empregada durante a realização desse trabalho.

Foram realizados cálculos de rendimento na produção dos materiais carbonizados sem ativação. Esses cálculos foram importantes para estimar quantidade suficiente de amostra para realização dos demais testes de caracterização e adsorção. Tal procedimento foi realizado somente nos adsorventes produzidos sem ativação ácida, já que os parâmetros de maior impacto no rendimento são a temperatura e o teor de amido.

A Tabela 10 apresenta um planejamento fatorial 2^2 utilizado com o objetivo de se determinar os efeitos da temperatura e da razão amido: zeólita sobre o rendimento do adsorvente carbonáceo a ser ativado.

Tabela 10 - Planejamento fatorial 2^2 utilizado na produção dos adsorventes carbonáceos sem ativação.

Variáveis		Níveis	
		Inferior (-)	Superior (+)
(T) Temperatura (°C)		500	700
(R) Razão amido:CAT		30:70	50:50
Experimento	A: CAT (%)	T(°C)	Amostras
1	-	-	AZ (3070) M(500)
2	+	-	AZ (5050) M(500)
3	-	+	AZ (3070) M(700)
4	+	+	AZ (5050) M(700)

Fonte: O autor

- Com ativação química - Para esse procedimento adotou-se uma concentração de ácido fosfórico de 30%. Concentrações superiores não foram utilizadas devido à alta periculosidade inerente ao seu uso e complexidade de manipulação.

Antes de iniciar o processo efetivo de ativação pesaram-se as amostras (amostra precursora contendo diferentes proporções na razão amido: CAT), cerca de 30g cada. Cada uma das amostras foi colocada em contato com 100 mL do ácido fosfórico 30%. Na amostra para o ponto central utilizou-se ácido fosfórico a 15%. A mistura do material e do ácido foi mantida em agitação constante durante 2 h em incubadora shaker marca TECNAL modelo TE-420, a 150 RPM, a temperatura ambiente (25 ± 2 °C).

Os adsorventes provenientes da ativação ácida foram inicialmente filtrados a vácuo por membrana (45 µm), visando à retirada do maior excedente de ácido. O material foi então levado à estufa a 150 °C até a evaporação de toda a água presente na amostra. Na seqüência, foi iniciada a segunda etapa, a da ativação térmica até carbonização. As temperaturas empregadas foram: 500 °C, 600 °C e 700°C em forno de mufla por 2 h. Após o processo de carbonização, as amostras foram colocadas em dessecador até resfriamento, quando então o material foi lavado com água em abundância para remover o excesso de ácido. Concluiu-se o processo de lavagem até que as amostras ficassem em pH neutro. O material foi então levado à estufa a 150 °C por 2 h até secura total. A Figura 11 mostra alguns dos adsorventes produzidos nas condições do planejamento fatorial.

Empregou-se um planejamento fatorial com três variáveis em dois níveis, obtendo-se oito condições. A Tabela 11 mostra as situações experimentais possíveis, utilizando um planejamento fatorial 2^3 com dois pontos centrais, totalizando 10 experimentos.

Tabela 11 - Planejamento fatorial 2^3 usado nos experimentos de produção dos adsorventes carbonáceos.

Variáveis			Níveis		
			Inferior (-)	Central (0)	Superior (+)
(T) Temperatura (°C)			500	600	700
(A) % H ₃ PO ₄			0	15	30
(R) Razão amido: CAT			30:70	40:60	50:50
Exp.	A: CAT (%)	T(°C)	Ácido (%)	Codificação das amostras	
1	-	-	-	AZ (3070) M(500) H ₃ PO ₄ 0	
2	+	-	-	AZ (5050) M(500) H ₃ PO ₄ 0	
3	-	+	-	AZ (3070) M(700) H ₃ PO ₄ 0	
4	+	+	-	AZ (5050) M(700) H ₃ PO ₄ 0	
5	-	-	+	AZ (3070) M(500) H ₃ PO ₄ 30	
6	+	-	+	AZ (5050) M(500) H ₃ PO ₄ 30	
7	-	+	+	AZ (3070) M(700) H ₃ PO ₄ 30	
8	+	+	+	AZ (5050) M(700) H ₃ PO ₄ 30	
9 e 10	0	0	0	AZ (4060) M(600) H ₃ PO ₄ 15	

Fonte: O autor

A Figura 11 mostra as amostras de adsorventes produzidos.

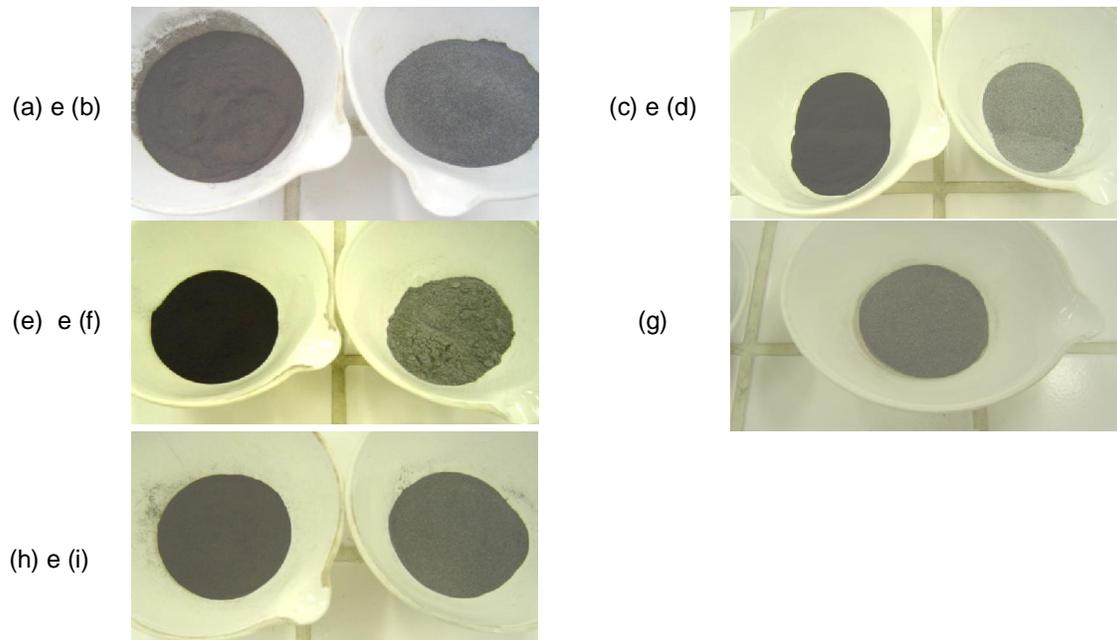


Figura 11 – Fotografia das amostras de adsorventes carbonáceos produzidos. Em diferentes condições: (a) 0% H_3PO_4 T 500 A:Z 30:70, (b) 0% H_3PO_4 T 700 A:Z 30:70, (c) 0% H_3PO_4 T 500 A:Z 50:50, (d) % H_3PO_4 T 700 A:Z 50:50, (e) 30% H_3PO_4 T 500 A:Z 50:50, (f) 30% H_3PO_4 T 700 A:Z 50:50, (g) 15% H_3PO_4 T 600 A:Z 40:60, (h) 30% H_3PO_4 T 500 A:Z 30:70, (i) 30% H_3PO_4 T 700 A:Z 30:70.

Fonte: O autor

A Figura 12 apresenta um diagrama esquemático dos procedimentos adotados para a carbonização das amostras sem ativação e com ativação química.

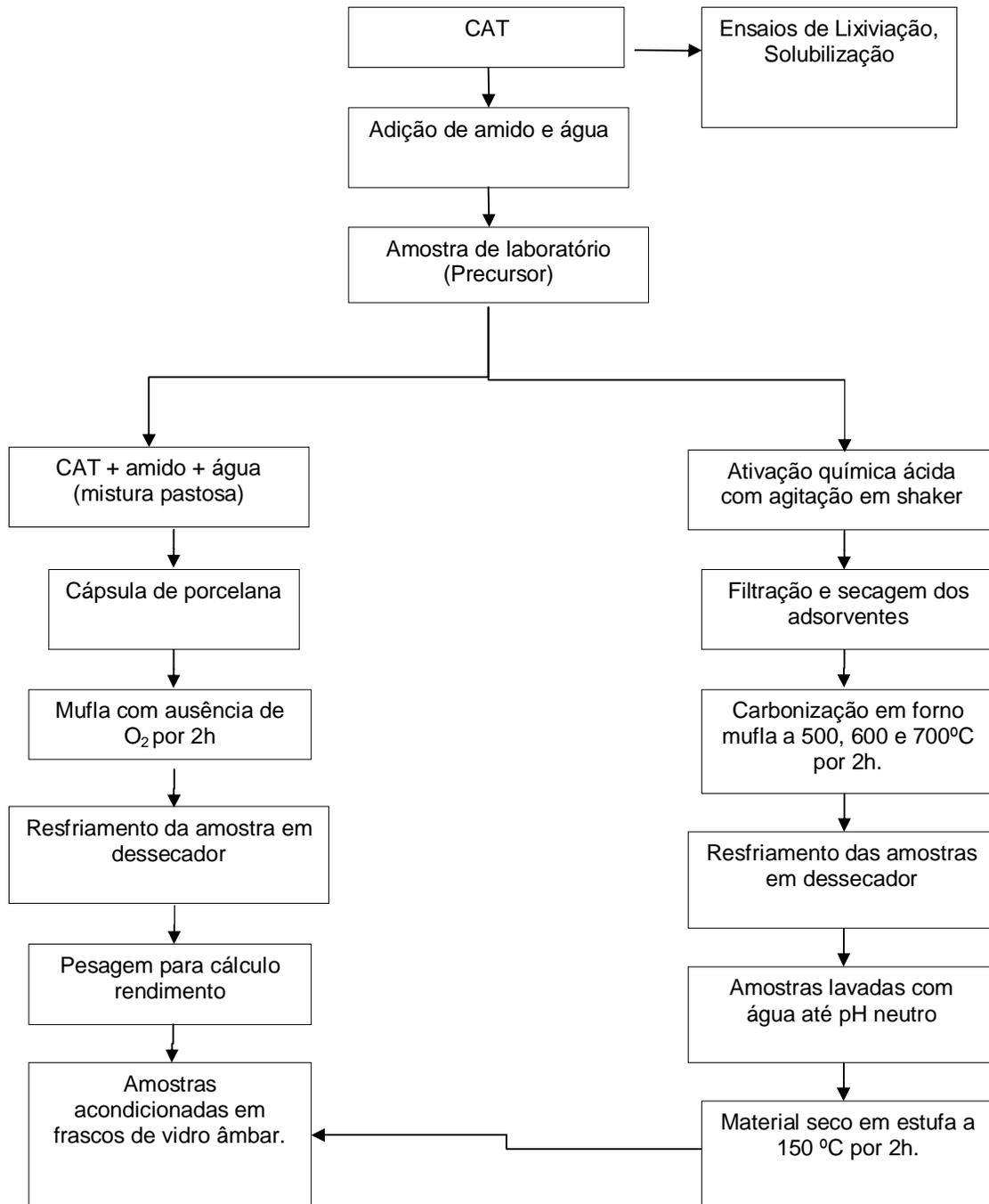


Figura 12 - Diagrama esquemático da carbonização e ativação química e dos adsorventes produzidos.

Fonte: O autor

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES CARBONÁCEOS DE BIOMASSA AMILÁCEA

Os adsorventes carbonáceos de biomassa amilácea foram caracterizados e as suas propriedades foram comparadas com as propriedades do carvão ativado comercial, o qual foi empregado como padrão (Figura 13).

A amostra de CAP foi doada pela empresa CARBOMAFRA, com especificação (Tabela 12) comercial CAP-117, de origem vegetal. A amostra CAP-117, pelo seu aspecto fino e passante na peneira de malha 100 mesh, foi utilizada tal como o obtido junto a CARBOMAFRA, sem secagem ou seleção de partículas.

Tabela 12 - Características do CAP-117.

Parâmetros	CAP-117 (%)
Cinzas	5,4
Umidade	5,5
Carbono	89,1

Fonte: modificada CARBOMAFRA, 2007.



Figura 13 - Fotografia da amostra de Carvão ativado (CAP-117).

Fonte: modificada CARBOMAFRA, 2007.

3.2.1 pH

A acidez foi medida num extrato aquoso pelo método potenciométrico. Efetuou-se a calibração do medidor de pH com os padrões de solução tampão de pH 4 e 7. Os carvões granulados foram moídos e passados em peneira de diâmetro menor que 70 mesh. Pesou-se 5 g de amostra num bécker seco de 150 mL. Adicionou-se 50 mL de água destilada, medido com proveta. Deixou-se aquecer por 2 min em agitador magnético com aquecimento. Após os 2 min, filtrou-se a mistura carvão-água, desprezando as primeiras gotas. O funil de filtragem contendo papel filtro foi lavado com água destilada.

A determinação do pH foi realizada em duplicata e com o método potenciométrico do extrato aquoso dos adsorventes submetidos a aquecimento por dois min após a ebulição, com posterior medida de pH, de acordo com a norma ASTM D2652/1976.

3.2.2 Teor de cinzas

Calcinou-se o cadinho vazio em mufla a 600 °C por 4 h. Deixou-se esfriar no dessecador. Pesou-se o cadinho calcinado vazio. Os carvões granulados foram moídos e passados em peneira de diâmetro menor que 70 mesh. Pesou-se 2 g de amostra, aproximadamente, no cadinho calcinado. Pesou-se a massa do conjunto cadinho + amostra. Este material ficou por 4 h na mufla a 600 °C. Posteriormente, deixou-se esfriar no dessecador. As análises foram realizadas em duplicata. Pesou-se o conjunto cadinho + cinzas. O teor de cinzas foi calculado pela seguinte fórmula da Equação 7.

$$\% \text{ cinzas} = \frac{(\text{peso cadinho} + \text{cinzas}) - (\text{peso cadinho calcinado vazio})}{(\text{peso cadinho} + \text{amostra}) - (\text{peso cadinho calcinado vazio})}$$

Equação 7 - Teor de cinzas

3.2.3 Cristalinidade – Difração de raios x

As análises para identificação da estrutura cristalina ou da composição da fase foram realizadas por difração de raios x, com difratômetro PHILIPS ANALYTICAL, modelo PW 1830 (Tubo de raios x de difração foco longo, PW 2273/20 e Goniômetro vertical com geometria THETA/2 THETA PW 3020/00), com radiação CuK α ($\lambda = 0,15418$ nm), operando a 40 kV e 30 mA e com uma velocidade de varredura de 1° min⁻¹ de 5 a 45 em 2 θ .

Na interpretação dos resultados foi aplicado o software *X'Pert HighScore*, da Philips, onde o difratograma obtido foi comparado com cerca de 140.000 substâncias cristalinas padrão de um banco de dados da *International Committee on Powder Diffraction Data* (ICPDD).

3.2.4 Análise Morfológica (MEV) e Composição Química (EDS)

As amostras foram primeiramente submetidas à análise química, semiquantitativa dos elementos presentes, utilizando-se o equipamento de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) de marca EDAX, com tensão aplicada de 20 kV.

Para realização das microfotografias, as mesmas amostras foram metalizadas com ouro em metalizador Baltec, modelo SCD005, para tornar condutora sua superfície. Após esse procedimento, as amostras preparadas foram analisadas em Microscópio Eletrônico de Varredura PHILIPS modelo XR30, com ampliações de 100x, 300x, 550x, 1000x e 3500x.

3.2.5 Análise Estrutural – FTIR

Esta análise é um importante parâmetro para determinar os grupos de superfície que compõem o material adsorvente. Tais grupos podem demonstrar maior ou menor afinidade com o adsorvato. Nesse trabalho, foi de grande interesse identificar os grupos funcionais de superfície dos adsorventes em estudo para obter condições de relacionar os resultados dos experimentos com os grupos de superfície.

Os espectros de infravermelho para a análise estrutural foram obtidos usando um espectrofotômetro com transformada de Fourier, marca BOMEM, modelo MB100, em resolução de 4 cm^{-1} , na faixa de $5000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$, no modo transmitância, sem uso de vácuo, com detector tipo DTGS, ganho 1.

As amostras foram preparadas através da técnica de confecção de pastilhas em KBr (brometo de potássio). Foram preparadas soluções sólidas misturando-se aproximadamente 1% de amostra para 99% de KBr. As pastilhas foram confeccionadas submetendo-se essa mistura à pressão de cerca de oito toneladas durante 10 min, em acessório apropriado.

3.2.6 Ensaios Padronizados para Adsorventes Carbonáceos

Os ensaios padronizados são empregados especialmente para adsorventes carbonáceos, com o objetivo de se obter valores aproximados. Esses testes foram realizados para todos os materiais adsorventes produzidos e para a zeólita. Para o carvão ativado CAP-117 comercial, os valores desses parâmetros foram disponibilizados gentilmente pela CARBOMAFRA.

a) Adsorção de iodo - Microporosidade

O número de iodo é um indicativo da microporosidade do adsorvente, mostrando a capacidade do material em reter moléculas pequenas como o iodo (I₂). É definido como a massa de iodo em miligramas que pode ser adsorvida em 1g do referido material. Esta determinação é um parâmetro de qualidade na comercialização dos carvões ativados. Normalmente quanto maior o número de iodo, maior é o valor agregado ao material adsorvedor. O procedimento adotado baseia-se na norma ASTM D 4607-94. Todas as amostras foram analisadas em duplicata.

b) Adsorção do corante azul de metileno - Mesoporosidade

O índice ou número de azul de metileno é um indicativo da mesoporosidade de um adsorvente, mostrando quanto o material adsorve moléculas de tamanho médio como a molécula de azul de metileno. O resultado mostra a quantidade, em massa, de azul de metileno que é adsorvida com 1g de adsorvente. O procedimento baseia-se na norma CARBOMAFRA, 1999.

c) Ensaios de adsorção de metais

– Cinética da adsorção de metais

Os ensaios cinéticos de adsorção foram executados tendo como objetivos principais obter a curva do decréscimo da concentração de metais em solução

aquosa em relação ao tempo, ou seja, o tempo de equilíbrio de sorção. Os testes foram realizados em um equipamento do tipo SHAKER, marca TECNAL modelo TE-420, com controle de temperatura e rotação, do LAMEN (Laboratório de Análise de Materiais Energéticos) da UTFPR. A quantificação de metais foi realizada num espectrômetro de plasma da marca Perkin Elmer, modelo OPTIMA 2100 DV.

A rotação do sistema de agitação foi adotada para melhor contato entre adsorvente e adsorvato. Manteve-se a temperatura constante. Uma vez acertada a rotação do sistema de agitação do equipamento *Shaker*, adicionou-se massa constante de adsorvente, previamente ativado, nos erlemeyers já contendo solução de metais multielementar de concentração inicial conhecida. Os tempos foram todos cronometrados. Os testes cinéticos foram realizados em pH constante.

As coletas das alíquotas para os ensaios de quantificação de metais foram efetuadas após tempos de contato variados.

Imediatamente após a coleta das amostras no tempo pré-determinado, iniciou-se o processo de filtragem em membrana de mistura estérea de 0,45 µm. O filtrado proveniente de cada amostra coletada foi disposto em frascos plásticos estéreis e armazenado em geladeira, para posterior análise dos parâmetros de interesse.

A quantificação de metais foi realizada em duplicata e conforme metodologia recomendada pela norma ASTM D-1976-07.

Os ensaios cinéticos para o Cu^{+2} , Ni^{+2} , Cr^{+3} e Cd^{+2} foram realizados de acordo com as condições descritas na Tabela 13.

Tabela 13 - Condições utilizadas nos ensaios de cinética de adsorção de metais.

Adsorvato Solução Multielementar (Mg/L)	Adsorvente (G)	Tempo (Min)	PH	T (°C)	Volume Solução (MI)	Agitação(rpm)
10,0	0,25	15	7	25	50	240
10,0	0,25	30	7	25	50	240
10,0	0,25	45	7	25	50	240
10,0	0,25	60	7	25	50	240
10,0	0,25	75	7	25	50	240
10,0	0,25	90	7	25	50	240

Fonte: O autor

– Adsorção de metais com variação de pH

Os estudos de adsorção de Cu^{+2} , Ni^{+2} , Cr^{+3} e Cd^{+2} nos Adsorventes ZC, CAT e CAP 117 foram realizados em pHs variados. Após filtração, a concentração final do metal presente na solução foi avaliada em espectrômetro de plasma da marca *Perkin Elmer*, modelo OPTIMA 2100 DV. Para as análises de metais, foi utilizado um padrão multiementar (contendo 23 elementos metálicos) da marca *SpecSol*, de concentração 100 mg/L e soluções tampão da marca Merck. O procedimento baseia-se na norma ASTM D 3860-98.

As condições empregadas no estudo da adsorção variando-se o pH do meio, estão descritas na Tabela 14.

Tabela 14 - Condições utilizadas nos ensaios de adsorção de metais com variação de pH.

Adsorvato solução multielementar (mg/l)	Adsorvente (g)	Tempo (min)	PH	T (°C)	Volume solução (ml)	Agitação(rpm)
50,0	0,25	45	4;7;9	25	25	240
50,0	0,25	45	4;7;9	25	25	240
50,0	0,25	45	4;7;9	25	25	240
50,0	0,25	45	4;7;9	25	25	240
50,0	0,25	45	4;7;9	25	25	240

Fonte: O autor

– Equilíbrio de Adsorção - Isotermas

Este ensaio foi realizado de acordo com a norma ASTM D 3860-98, adaptada para o material em estudo e consiste na determinação da capacidade de retenção do adsorvente utilizando Isotermas.

A capacidade de adsorção de metais foi medida quantitativamente através das curvas (isotermas de Freundlich e Langmuir). Os ensaios de quantificação de metais foram realizados num espectrômetro de plasma da marca *Perkin Elmer*, modelo OPTIMA 2100 DV, sendo todos os ensaios realizados em duplicata.

As isotermas de adsorção são diagramas que mostram a variação da concentração em equilíbrio do adsorvato em solução e no adsorvente em temperatura constante (CORTI, 2004). As isotermas de adsorção para Cu^{+2} , Ni^{+2} , Cr^{+3} e Cd^{+2} foram construídas de acordo com as condições descritas na Tabela 15.

Tabela 15 - Condições utilizadas nos ensaios de adsorção de metais.

Adsorvato solução multielementar (mg/l)	Adsorvente (g)	Tempo (min)	PH	T (°C)	Volume solução (ml)	Agitação (rpm)
2,0	0,25	45	7	25	25	240
4,0	0,25	45	7	25	25	240
6,0	0,25	45	7	25	25	240
8,0	0,25	45	7	25	25	240
10,0	0,25	45	7	25	25	240

Fonte: O autor

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR EXAURIDO (CAT) – ABNT NBR 10004/2004

Quando se emprega um resíduo originado de qualquer processo, há a necessidade da realização de ensaios que verifiquem a lixiviação e solubilização de compostos tóxicos, determinando se tal produto pode ser empregado como matéria-prima para outros fins. Diante disso, os ensaios de lixiviação e solubilização dos contaminantes presentes no CAT se fizeram necessários, para verificar a viabilidade do uso desse material no preparo de adsorventes carbonáceos.

A Tabela 16 apresenta os resultados dos ensaios empregando a norma NBR 10004/2004 e também em ácido fosfórico 30%, utilizado no processo de ativação ácida dos adsorventes.

No teste de lixiviação do CAT, os resultados apresentados na Tabela 16 indicam que os teores de produtos tóxicos tais como o Pb (chumbo), Cd (cádmio), Cr (cromo total), Ba (Bário), Hg (mercúrio), Se (selênio) e As (arsênio) encontram-se abaixo dos limites estabelecidos pela NBR 10004/2004.

Quanto à solubilização de compostos tóxicos do CAT, quando este é submetido a um contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, conforme ABNT NBR 10006, verificou-se também que os teores foram inferiores aos limites estabelecidos na legislação, excetuando o teor de alumínio, que apresentou valores superiores, em torno de 12,65 mg/L (Tabela 16). (O elevado teor de alumínio também já foi relatado por outros autores (United States, 1980) e ZAMBERLAN (1980) apud Porto Alegre (1995) e STACHIW, 2008).

O catalisador exaurido (CAT) só poderá servir como matéria prima para ser empregado, caso apresente nos extratos lixiviados e solubilizados valores inferiores aos estabelecidos pela norma. De acordo com a Tabela 16, obteve-se teor de alumínio acima do limite da norma. Isto a princípio inviabilizaria a utilização deste

material como matéria prima em sistemas adsorvedores no tratamento de efluentes industriais, entretanto, é preciso levar em consideração que os efluentes industriais geralmente se destinam aos corpos receptores, os quais podem suportar estes elementos presentes em níveis acima da norma para o solubilizado (STACHIW et. al., 2008) e (CONAMA 357, 2005). Além disso, o catalisador exaurido poderá ser empregado como material que auxiliará na remoção de outros metais de maior toxicidade e impacto para o meio ambiente, como o cobre, cádmio, cromo e níquel.

Desta forma, o catalisador exaurido pertence à classe II-B de resíduo não perigoso e não inerte, segundo a ABNT NBR 10007.

O termo *Não Perigoso* é devido a não presença de metais no lixiviado. O termo *não inerte* é devido à presença no solubilizado de alumínio cujo valor encontra-se acima do estabelecido na norma, conforme anexo G (Anexo A) da NBR 10004/2004. A Tabela 16 mostra os resultados dos testes de lixiviação e solubilização.

Tabela 16 - Concentração de metais no lixiviado do zeólita exaurida (CAT) de FCC em solução de ácido acético 5N (5 mol/L) e solução de ácido fosfórico 30% e do solubilizado.

	Metais	Conc.(mg/l)	Conc.(mg/l)	Lml (mg/l)
		H₃PO₄ (30%)	CH₃COOH (5 mol/l)	Dp(±0,1)
		Dp(±0,001)	dp(±0,001)	
Lixiviado	Chumbo	0,005	0,003	1,0
	Cádmio	0,007	0,002	0,5
	Cromo Total	0,05	0,001	5,0
	Bário	4,56	1,37	70,0
	Mercurio	0,01	0,05	0,1
	Selênio	< 0,05	0,05	1,0
	Arsênio	< 0,05	0,005	1,0
Metais		Conc. (mg/l)	Lms (mg/l)	
		Água deionizada		
Solubilizado	Alumínio	12,65	5,0	
	Arsênio	0,09	2,0	
	Bário	0,05	0,05	
	Cádmio	0,001	0,005	
	Chumbo	0,05	0,05	
	Cloreto	0,70	1,0	
	Cobre	0,16	0,20	
	Cromo Total	78,00	200,0	
	Ferro total	0,07	0,30	
	Manganês	0,01	0,10	

Fonte: O autor

LML = Limite Máximo do Lixiviado (mg. L⁻¹), anexo F da norma ABNT NBR 10004/2004.

LML = Limite Máximo do Solubilizado (mg. L⁻¹), anexo G da norma ABNT NBR 10004/2004.

4.2 PRODUÇÃO DOS ADSORVENTES CARBONÁCEOS - ZC

A realização de cálculos de rendimento na produção dos materiais carbonáceos, sem ativação, foi importante para estimar quantidade suficiente de amostra para realização dos demais testes de caracterização e adsorção.

Os rendimentos de produção foram verificados considerando-se os efeitos da temperatura e da presença do amido para os adsorventes carbonáceos sem ativação, conforme apresentado na Figura 14.

A análise visual dos efeitos indica que o aumento da temperatura (de 500 para 700 °C) reduz os rendimentos dos adsorventes carbonáceos que deverão ser submetidos à posterior ativação. Isto se deve a maior oxidação da matéria orgânica (amido) em elevadas temperaturas. Observou-se também que as amostras com maiores razões amido: zeólita (A: Z) também tiveram menores rendimentos em adsorventes carbonáceos, devido também às perdas da biomassa amilácea por degradação térmica, produzindo produtos voláteis.

Desta forma, o maior rendimento obtido foi para o adsorvente AZ (3070) M(500), conforme apresentado na Figura 14.

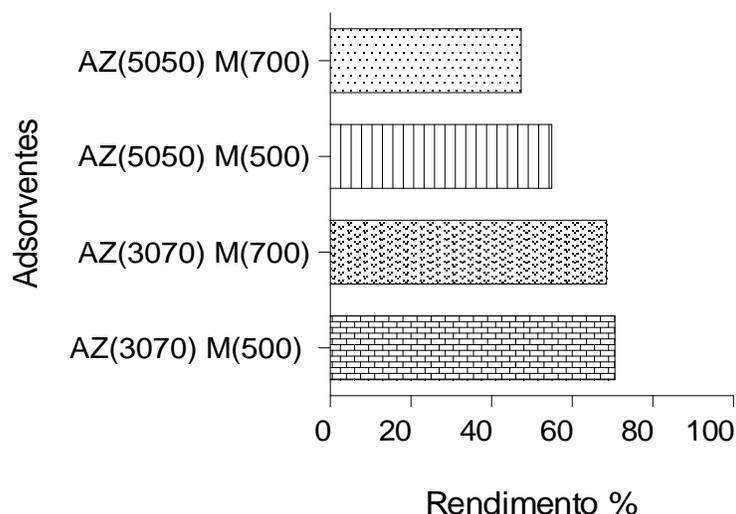


Figura 14 - Resultados da produção dos adsorventes carbonáceos (ZC), sem ativação.

Fonte: O autor

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES CARBONÁCEOS - ZC

4.3.1 PH, Cinzas, Remoção de Azul de Metileno e Iodo

A Tabela 17 apresenta os resultados da caracterização de todos os adsorventes carbonáceos obtidos, considerando-se o pH, o teor de cinzas e os ensaios padronizados de retenção de iodo e azul de metileno.

O pH dos adsorventes é um importante indicativo da presença de grupos químicos na superfície (BANSAL *et al.*, 1988). Os grupos de superfície contendo oxigênio são responsáveis pelas características ácidas, sendo os principais grupos os carboxílicos, lactônicos e fenólicos (BOEHM, 2002).

Observa-se que os adsorventes produzidos apresentaram pH na faixa entre 6 e 7, valores muito próximos aos do catalisador exaurido - CAT (pH = 6,5), indicando a significativa presença de grupos superficiais ácidos (estiramentos O-H que podem estar sob a forma de grupos carboxílicos), indicados pelos resultados (Figura 19), obtidos da análise de FTIR e confirmado segundo resultados obtidos por STACHIW (2008), nos quais o autor encontrou predominância de grupos superficiais ácidos.

Tabela 17 - Resultados do Planejamento fatorial 2³ empregado na produção dos adsorventes carbonáceos e as caracterizações dos materiais produzidos em diferentes condições.

Variáveis				Níveis				
(T) Temperatura (°C)				Inferior (-)	Central (0)	Superior (+)		
(A) % H ₃ PO ₄				500	600	700		
(R) Razão amido: CAT				0	15	30		
				30:70	40:60	50:50		
EXP.	A: CAT (%)	T (°C)	ÁCIDO (%)	AMOSTRAS	PH ± 0,5	CINZAS ± 1%	ADSORÇÃO (MG/G) ± 1	Iodo
1	-	-	-	AZ (3070) M(500) H ₃ PO ₄ 0	6,6	45	33	78
2	+	-	-	AZ (5050) M(500) H ₃ PO ₄ 0	6,5	32	29	75
3	-	+	-	AZ (3070) M(700) H ₃ PO ₄ 0	6,7	42	32	72
4	+	+	-	AZ (5050) M(700) H ₃ PO ₄ 0	6,9	30	26	70
5	-	-	+	AZ (3070) M(500) H ₃ PO ₄ 30	6,3	46	34	83
6	+	-	+	AZ (5050) M(500) H ₃ PO ₄ 30	6,9	32	28	94
7	-	+	+	AZ (3070) M(700) H ₃ PO ₄ 30	6,3	42	34	78
8	+	+	+	AZ (5050) M(700) H ₃ PO ₄ 30	6,8	31	27	75
				CAP	5,1*	5*	323*	823*
				CAT	6,5	93	32	35

Fonte: A.M. = azul de metileno, * Fornecido pelo fabricante – CARBOMAFRA.

Considerando-se os teores de cinzas, os adsorventes carbonáceos que apresentaram os menores teores de cinzas são os que foram produzidos com maior proporção de amido (matéria orgânica sujeita a volatilização) e submetidos à maior temperatura (700 °C).

O catalisador exaurido (CAT) possui uma composição mineral composta fundamentalmente de alumínio e sílica, apresentando assim maior teor de cinzas.

A Figura 15 mostra a representação gráfica dos resultados de retenção de iodo e de azul de metileno nos adsorventes produzidos em comparação com o catalisador exaurido (CAT).

Os resultados da adsorção de iodo nos adsorventes produzidos (Tabela 17 e Figura 15), que variaram de 70 – 94 mg/g, indicam que as capacidades de retenção de iodo incrementaram na faixa de 100 – 169%, aproximadamente, quando comparada com Z (35 mg/g). Tal aumento de retenção deve-se provavelmente ao aumento microporosidade, proporcionada pela presença do carbono da biomassa amilácea, tornando o material menos polar e mais susceptível a adsorção das moléculas lineares como as de iodo.

Os melhores resultados foram obtidos para os adsorventes carbonáceos AZ (5050) M(500) H₃PO₄ 30 e AZ (3070) M(500) H₃PO₄ 30 os quais apresentaram retenções de iodo de 94 mg e 83 mg, respectivamente para cada grama de adsorvente. Isto significa incrementos de aproximadamente 169 % e 157%, aproximadamente.

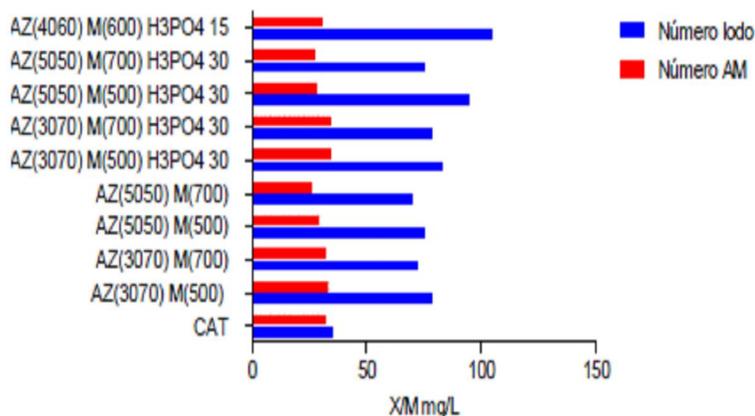


Figura 15 - Resultados das determinações da retenção de iodo e azul de metileno nos adsorventes (ZC) testados.

Fonte: O autor

A análise dos efeitos estimados, apresentados na Figura 16, indica que os fatores mais importantes para o aumento da microporosidade dos adsorventes carbonáceos durante a produção são a ativação ácida e a adição de amido (maior razão amido: zeólita).

Considerando-se um mesmo adsorvente carbonáceo, a retenção de iodo no adsorvente ativado com ácido tem um incremento de 5 mg/g em relação ao adsorvente sem ativação, e considerando a adição de amido e ativação ácida, um incremento bastante significativo de 16 mg/g na microporosidade. Isso pode ser confirmado ao se comparar os resultados dos experimentos 1 e 6 da Tabela 17, com o aumento da porcentagem de ácido e a razão amido: zeólita.

O aumento da microporosidade - possivelmente propiciado pela ativação com ácido fosfórico - está relacionado com o poder desidratante do ácido, o qual pode estar aromatizando a parte orgânica do material, criando uma estrutura porosa tridimensional favorecida pelo entrecruzamento da matriz do carvão ativado.

Segundo FERNÁNDEZ (2006), a desidratação do ácido fosfórico ocorre em várias etapas durante pirólise ou carbonização, em temperaturas próximas de 580°C, passando à forma de P_2O_5 . Em temperaturas superiores a esta, o P_2O_5 sublima, promovendo o desenvolvimento da estrutura interna da amostra, atuando como um protetor e quando evapora, propicia desenvolvimento de poros na estrutura do material.

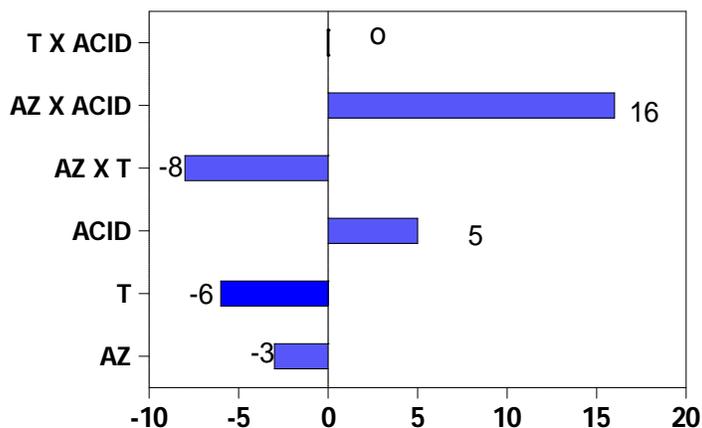


Figura 16 - Avaliação dos efeitos dos parâmetros estudados sobre a produção de microporos nos adsorventes carbonáceos (ZC).

Fonte: O autor

Verifica-se que o aumento da temperatura (T) influencia negativamente (-6 mg/g) no aumento da microporosidade, como mostraram os experimentos 1 e 3, (Tabela 17) dentre outros. A ativação ácida, como esperado, foi positiva e mostrou um incremento de 5 mg/g, comparando-se os experimentos 1 e 5 (Tabela 17), dentre outros.

Com o aumento da temperatura de 500 para 700 °C, considerando os experimentos 5 (83 mg/g) e 7 (78 mg/g), observou-se redução da microporosidade. Isso pode estar relacionado com os resultados obtidos por FERNANDÉZ et al., 2006, que relataram ser a temperatura de até 600 °C ideal para o desenvolvimento de microporos num material carbonáceo ativado com ácido fosfórico, sendo que a partir dessa temperatura, ocorre o excesso de oxidação do material contribuindo para a redução da formação de microporos. Isto pode explicar também o maior rendimento do adsorvente AZ (3070) M(500) H₃PO₄ 30 e do AZ (3070) M (700) H₃PO₄ 30 quando comparados aos adsorventes nas mesmas condições de proporção de amido, porcentagem de ácido fosfórico, porém em temperaturas de carbonização de 700 °C.

O aumento da temperatura com ativação ácida não produziram efeito nem no aumento nem na redução da microporosidade dos adsorventes carbonáceos, como mostrado nos experimentos 1 e 7 e nos experimentos 2 e 8. Esse resultado se repete quando se considera a combinação do aumento da temperatura com a adição de amido, obtendo-se redução de 8 mg/g no número de iodo, como mostrado nos experimentos 1 e 8. Tais resultados e correlações demonstraram que somente o fator temperatura ou a combinação temperatura e adição de amido não foram suficientes e eficientes para contribuir com o aumento da microporosidade dos adsorventes produzidos sob essas condições.

Considerando-se somente o fator AZ, verificou-se uma pequena redução no número de iodo de 3 mg/g, considerando-se os experimentos 1 e 2. Isso mostra que somente a adição de amido à zeólita também não foi suficiente para aumentar a microporosidade dos adsorventes, mas sim, a combinação adição de amido e ativação ácida.

Observa-se que os efeitos individuais das variáveis testadas são pouco expressivos no desenvolvimento da microporosidade dos adsorventes produzidos.

Quanto à retenção de azul de metileno, indicativo da mesoporosidade dos adsorventes carbonáceos, não se verificou melhoria significativa nos adsorventes preparados sob variadas condições.

4.3.2 Cristalinidade

Figura 17 apresenta os difratogramas das amostras de zeólita exaurida (a), adsorvente carbonáceo produzido - AZ (5050) M(500) H₃PO₄ 30 (b) e adsorvente carbonáceo comercial – CAP (c), respectivamente.

Observa-se que o catalisador exaurido, Figura 17-a, apresenta as características da zeólita Y, do tipo *Faujasita* e de alta alumina (25 – 30% de Al₂O₃), indicando cristalinidade > 110% .

O adsorvente carbonáceo (AZ (5050) M(500) H₃PO₄ 30) - Figura 17-b - apresentou composição similar ao do catalisador exaurido. Tal constatação mostra-se coerente, visto que a forma cristalina prepondera sobre a amorfa (carvão ativado), apresentada na Figura 17-c.

O carvão ativado CAP-117 (Figura 17-c), não apresenta cristalinidade sensível a técnica de difração, sendo geralmente descrito como uma forma amorfa com estruturas grafíticas. Esta estrutura disforme e desorganizada do carvão ativado é típica, após o carbono grafítico de determinado material carbonoso passar pelo processo de ativação, devido às quebras de ligações insaturadas após o início do processo de ativação. Os cristais existentes na matéria carbonácea antes do processo de ativação são importantes, pois a ativação expõe os cristais à ação dos agentes ativantes, favorecendo a formação da estrutura microporosa (BANSAL e GOYAL, 1937).

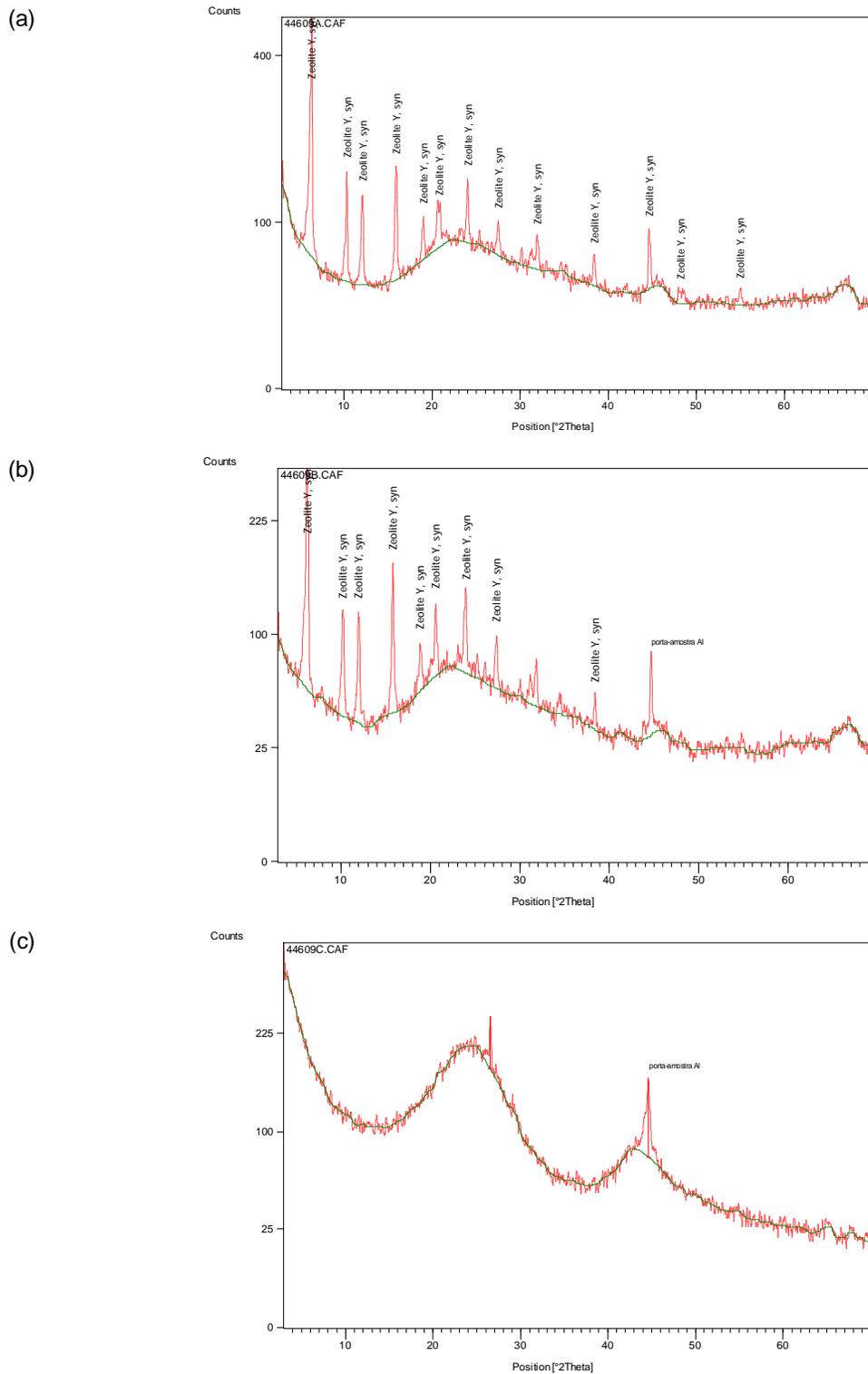


Figura 17 - Difractogramas do (a) aditivo mineral - zeólita exaurida (CAT), (b) adsorvente AZ (5050) M(500) H3PO4 30 e (c) adsorvente carbonáceo comercial (CAP117)

Fonte: O autor

4.3.3 Química de Superfície

A análise da química da superfície dos adsorventes realizada por EDS, com limite de detecção = 0,1%, está apresentada na Tabela 18.

A zeólita em questão pode ser classificada como do tipo Y, por possuir a relação Si/Al compreendida entre 1,5 e 3,0 a qual possui sua composição predominante de sílica (Si = 45,0 %) e alumina (Al = 23,0 %).

Tabela 18 - Composição elementar da superfície dos materiais adsorventes.

Amostras	C%	O%	Si%	Al%	Cu%	K%	P%
Zeólita exaurida (CAT)	12,7	15,9	45,0	23,0	-	-	1,4
Adsorvente carbonáceo AZ (5050) M(500) H ₃ PO ₄ 30	20,1	11,3	36,5	18,4	-	-	7,0
CAP-117	81,3	10,5	-	-	5,4	2,8	-

Fonte: O autor

Observa-se a presença de quantidade significativa de carbono (KAHLOW, 2007) no catalisador exaurido (CAT), indicando a presença do coque incorporado na amostra.

No caso do zeólita exaurida (CAT) e do adsorvente carbonáceo (Tabela 18) predominaram os teores de alumínio e silício, tendo em vista a composição química desses dois adsorventes, demonstrando coerência com a análise de difração de raios-X, de acordo com os difratogramas (Figura 17).

O adsorvente carbonáceo apresentou maior teor de carbono, quando comparado ao zeólita exaurida (CAT) (Tabela 18). Isso está coerente com a adição e carbonização do amido para a produção do adsorvente.

Com relação à variação do teor de fósforo entre o catalisador exaurido (CAT) e o adsorvente carbonáceo, pode-se relacionar esse aumento com a ativação ácida do adsorvente carbonáceo. Esse resultado mostra que o ácido fosfórico adicionado não foi totalmente volatilizado na temperatura de 500 °C, podendo esse heteroátomo de fósforo na estrutura do adsorvente carbonáceo ter tido influência na capacidade de adsorção de metais em solução aquosa.

Para o CAP-117 (Tabela 18), observou-se que os elementos mais abundantes são o carbono, o oxigênio e a presença de cobre e potássio. Estes heteroátomos encontrados em carvões ativados e sua concentração dependem da origem do precursor, da forma de obtenção e dos outros procedimentos (BANSAL e GOYAL, 1937).

4.3.4 Morfologia

A Figura 18 apresenta as fotomicrografias das amostras de materiais-primas amido (a) e catalisador exaurido (b), de adsorvente carbonáceo (c) e também de carvão ativado comercial, usado como padrão. As imagens foram obtidas usando MEV, com magnificações de 1000 vezes.

As formas possíveis de serem encontradas para o amido são redondas, ovais, truncadas, poligonais e cilíndricas, segundo RICKARD *et al.*, (1991). A amostra usada - Figura 18-a apresentou predominância de formas redondas, indicativo de sua origem (mandioca).

O catalisador exaurido - Figura 18-b apresenta grânulos de formatos esféricos e irregulares, conforme os resultados obtidos por RODRIGUEZ (2002), KAHLOW (2007) e STACHIW (2008).

A fotomicrografia do adsorvente carbonáceo (Figura 18-c) indica que o tamanho médio de suas partículas foi um pouco aumentado em relação ao observado para o catalisador exaurido. Visualmente observa-se o aumento da irregularidade da superfície e da porosidade do adsorvente produzido, devido à presença do carvão ativado de biomassa amilácea aderido sobre a superfície do catalisador exaurido (CAT).

Não foi possível observar no adsorvente produzido as estruturas típicas dos carvões ativados, como apresentado na Figura 18-d.

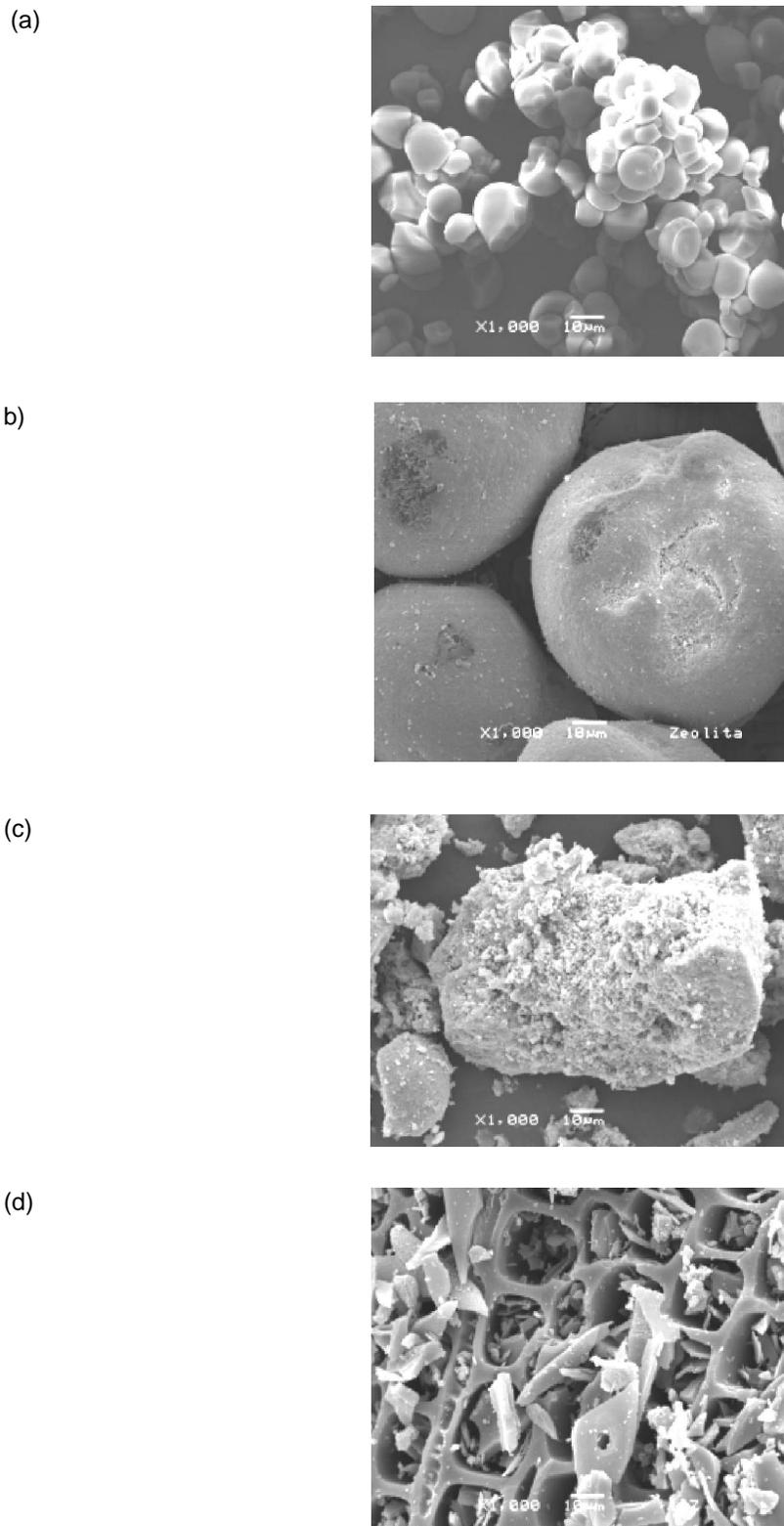


Figura 18 - Fotomicrografias das amostras de amido (a), catalisador exaurido (CAT) – Z (b), adsorvente carbonáceo (c) e carvão ativado comercial - CAP117 (d).

Fonte: O autor

4.3.5 Análise Estrutural

A Figura 19 apresenta os espectros de infravermelho obtidos durante a caracterização estrutural das amostras.

O catalisador exaurido – Figura 19-a apresenta bandas atribuídas aos estiramentos C=O e C=N e dos anéis aromáticos na região entre 1460 e 1650 cm^{-1} . Tais estiramentos podem estar relacionados com o processo de catálise no craqueamento da carga de gasóleo, o qual é composto por hidrocarbonetos contendo heteroátomos como enxofre, oxigênio e nitrogênio (ALMEIDA e PIMENTA, 1999).

No caso da adsorvente carbonácea de biomassa amilácea - Figura 4.6-b, não foi identificada a presença do estiramento C=N, isso pode estar associado à presença de amido na amostra, sendo o amido composto basicamente por amilose e amilopectina, estruturas ricas em grupos hidroxílicos. O estiramento C=O indica que essa superfície de carbono-hidrogênio possa ter sido obtida na adsorvente carbonácea da ativação com ácido fosfórico, além da sua composição com zeólita e amido.

No carvão ativado CAP-117 (Figura 19-c) esse mesmo estiramento pode estar relacionado com a origem de obtenção desse carvão e associados durante o processo de ativação desse carvão (BANSAL e GOYAL, 1937).

No caso da adsorvente carbonácea, o heteroátomo de fósforo do processo de ativação ácida pode estar interagindo com grupos carbono-oxigênio (carboxílicos, lactonas e fenólicos) presentes na superfície do adsorvente, podendo modificar a microporosidade e a seletividade do adsorvente.

Embora todos os grupos de superfície influenciem a adsorção de inorgânicos em fase aquosa, os grupos de superfície do carvão ativado que mais influenciam são os grupos de superfície carbono-oxigênio, mesmo os materiais zeolíticos possuindo a propriedade de troca iônica, tendo uma carga total positiva ou negativa atrativa de anions e cátions, respectivamente (JUNTGEN, 1986).

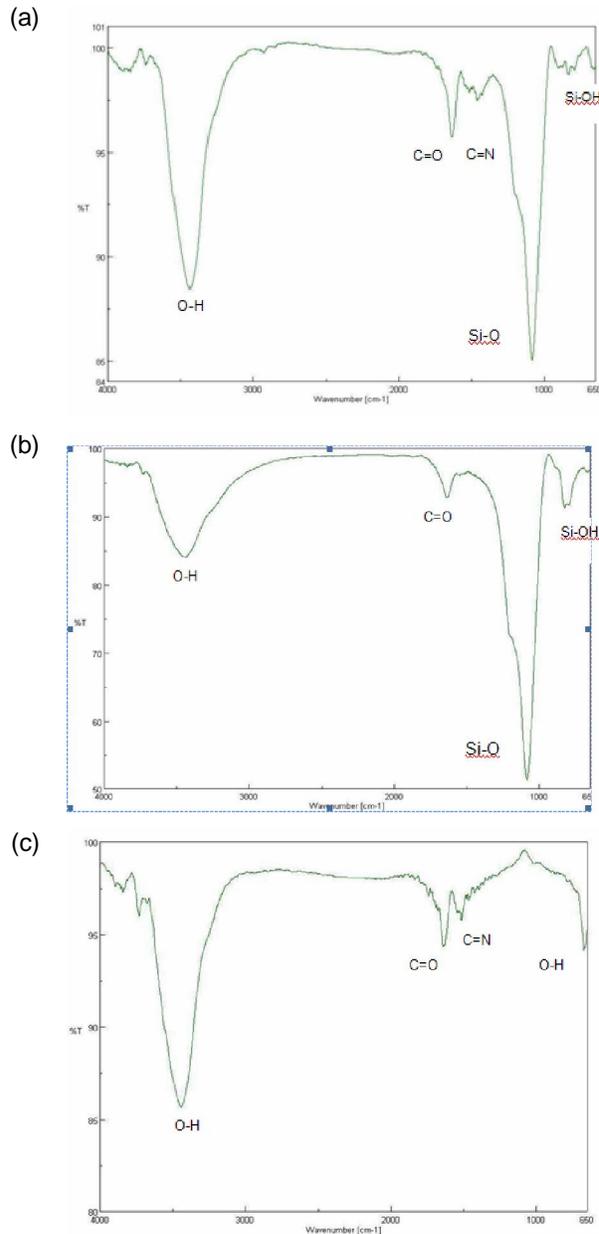


Figura 19 - Espectros de Infravermelho do aditivo mineral :catalisador exaurido (CAT) – (a), adsorvente carbonáceo de biomassa amilácea - (b) e adsorvente carbonáceo comercial (carvão ativado) – (c).

Fonte: O autor

A quantidade de grupos carbono-oxigênio pode ser aumentada significativamente com a oxidação da superfície do carvão, através de agentes oxidantes como o ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, hipoclorito de sódio em soluções aquosas e oxigênio ou ar em temperaturas de 300 °C a 400 °C. Esses

tratamentos oxidativos resultam a formação de dois tipos de grupos de superfície carbono-oxigênio. Um de caráter ácido e outro de caráter neutro. A superfície dos carvões de caráter ácido é polar e aumentam as propriedades de troca iônica do carvão ativado, aumentando a adsorção de cátions (JUNGTGEN, 1986).

O aumento da superfície do material contendo grupos carbono-oxigênio, através dos processos de ativação, favorece a propriedade hidrofílica do adsorvente, otimizando o processo de adsorção de espécies polares como íons metálicos (BANSAL e GOYAL, 1937).

Os espectros dos três materiais adsorventes mostraram superfícies ricas contendo grupos carbono-oxigênio, indicadas pelos estiramentos C=O e O-H.

A presença do estiramento O-H de grupos hidroxilas, que podem estar sob a forma de grupos carboxílicos nas bandas de absorção entre 3200 e 3600 cm^{-1} (SILVERSTEIN, 1994).

O pico na região de absorção em 1050 para as amostras de catalisador exaurido (CAT) e adsorvente carbonáceo pode ser atribuído ao estiramento da ligação Si-O (Silício-Oxigênio) dos argilominerais e confirmados com um dublete próximo a 800 cm^{-1} (800 e 802 cm^{-1}), atribuído à deformação OH da ligação Si-OH (Silício-Hidroxila) (SILVERSTEIN, 1994; STACHIW, 2008).

PACEWSKA et al.(1988) e STACHIW (2008) verificaram no espectro de infravermelho de uma amostra de catalisador exaurido de FCC que a banda larga na região de absorção entre 960 a 1360 cm^{-1} é devido ao resultado da estrutura tetraédrica assumida pelo SiO_4 (tetraedro de silício). O pico de absorção das ligações entre Al-O-Al (Alumínio-Oxigênio-Alumínio), pertencente à estrutura cristalina no CAT, ocorre entre 800-900 cm^{-1} . Para o adsorvente carbonáceo constata-se a mesma afirmação.

4.4 APLICAÇÃO DOS ADSORVENTES - ADSORÇÃO DE METAIS

4.4.1 Ensaio Cinético

A Figura 20 apresenta os resultados dos ensaios cinéticos da adsorção de cátions metálicos (cobre, níquel, cromo e cádmio) nos adsorventes testados (adsorvente carbonáceo – ZC, catalisador exaurido - CAT e carvão ativado comercial (CAP 117)).

Observa-se que nas condições testadas a adsorção de todos os cátions metálicos ocorre em até 45 minutos, tempo utilizado para todos os outros ensaios.

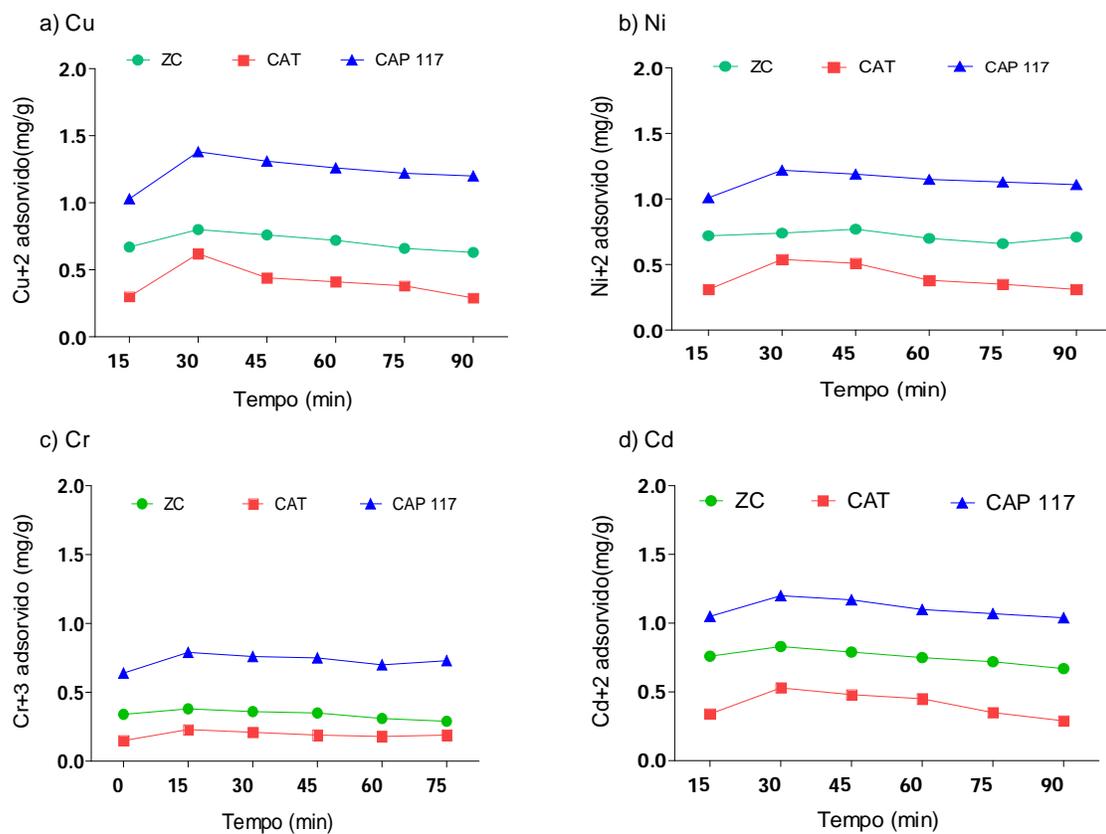


Figura 20 - Cinética de adsorção do cobre, níquel, cromo e cádmio com concentração inicial de 10,0 mg/L para uma massa de 0,25 g para cada um dos três adsorventes, com meio adsortivo em pH=7.

Fonte: O autor

4.4.2 Adsorção de Metais sob Variação de PH

A remoção dos íons metálicos pelos adsorventes está relacionada com a presença de grupos superficiais ricos em elétrons, os quais podem interagir com os íons metálicos (cátions) em solução. Segundo FERNÁNDEZ et al., (2006) a adsorção de íons metálicos sobre adsorventes porosos é principalmente determinada pelo número de sítios ativos por unidade de área do adsorvente.

Observa-se na Figura 21 a influência do pH do meio adsortivo na capacidade de adsorção, já que o pH afeta o grau de ionização das espécies tanto quanto as características da superfície do adsorvente. Verifica-se que em pH baixo a retenção é menor para os quatro metais, devido, provavelmente, à competição na adsorção entre os prótons presentes no meio adsortivo ácido e os íons metálicos.

Tanto a adsorvente carbonáceo como o catalisador exaurido (CAT) pode adsorver quimicamente, através de forças eletrostáticas, e reversivelmente com cátions, por apresentarem uma carga negativa em sua superfície externa devido a substituições dentro do cristal do mineral (troca catiônica para balanço de cargas) e por terem a possibilidade de adsorverem cátions entre suas camadas estruturais. Essas propriedades favorecem naturalmente espécies positivas como os cátions metálicos.

BINIÁK et al., (1997) demonstraram que a adsorção de Cu^{+2} aumenta linearmente com o pH numa faixa de pH de 1 a 6 e que aumenta a adsorção severamente em pH de 1 a 3 no caso de amostra oxidada, e, aumenta gradualmente com o aumento do pH no caso de amostras tratadas com amônia, mostrando que a adsorção de cobre está intimamente ligada à presença de grupos funcionais de superfície.

JUANG e WU (2002) mostraram que Íons Cu^{2+} podem adsorver sobre vários óxidos/hidróxidos de ferro como complexos. Isso explicaria a maior adsorção desse íon em comparação com os demais no caso do catalisador exaurido e da zeólita carbonosa, já que esses dois materiais possuem alguns óxidos em sua composição, o que favoreceria a interação com os íons cobre em solução.

De acordo com os gráficos da Figura 21, a partir do pH 7, com o aumento da basicidade do meio, cria-se um meio adsortivo com grande quantidade de carga

negativa, mostrando a diminuição na adsorção de cobre, cromo e cádmio pelo adsorvente carbonáceo e catalisador exaurido (CAT) e CAP-117. Pode-se considerar que o catalisador exaurido (CAT) tendo uma carga total negativa maior do que a do adsorvente carbonáceo por esta não apresentar uma composição predominantemente zeolítica, ocorre queda de adsorção mais acentuada do que na adsorvente carbonáceo em pH básico.

Para o CAP-117, a partir do pH 7 a queda na adsorção do cobre é acentuada, verificando-se que o cobre é o metal mais afetado pela mudança de pH do meio para esse adsorvente. Isso pode estar relacionado com a afinidade do íon cobre com a superfície do carvão ativado, o qual pode estar tendo competição da sua superfície negativa com o meio adsortivo básico fortemente atrativo de cátions.

A adsorção do Ni+2 aumenta com o pH. Verifica-se que mesmo em pH acima de 7, ocorre significativa adsorção desse cátion. Isso pode estar relacionado com sua seletividade, a qual pode estar relacionada com a estabilidade da ligação eletrostática entre cátion e superfície aniônica do material adsorvente.

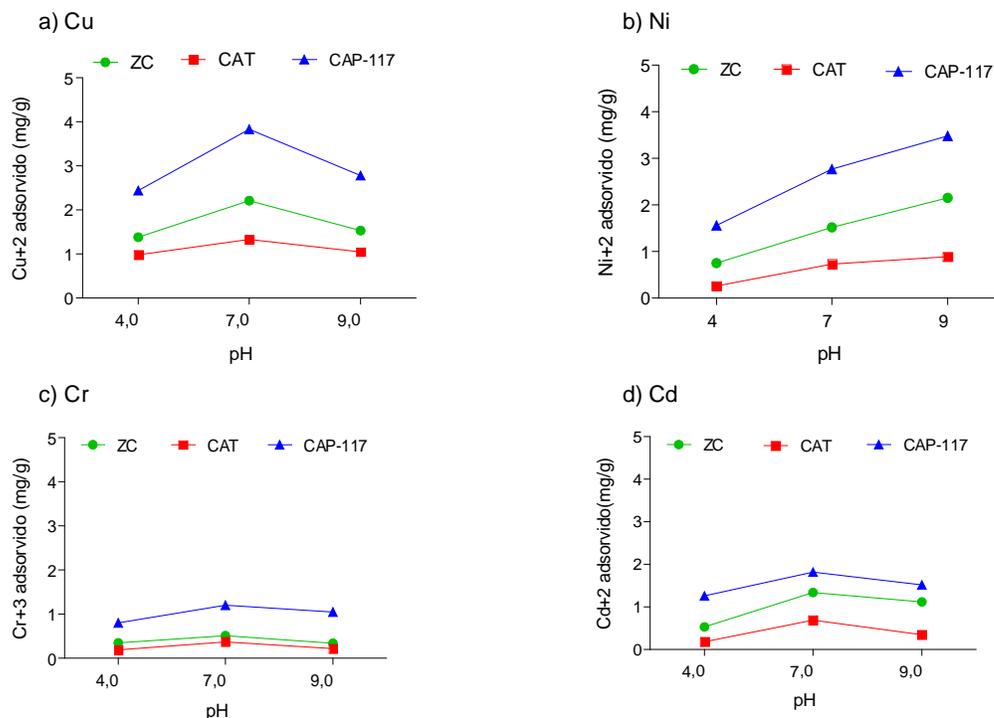


Figura 21 - Adsorção de cátions metálicos com solução de concentração inicial de 50,0 mg/L, em função dos pHs (4, 7 e 9), empregando-se 0,25 g de cada adsorvente.

Fonte: O autor

Segundo ALLOWAY (1996), a adsorção seletiva ocorre quando metais como o Cd, Cu, Ni formam íons complexos (MOH^+) em superfícies que contêm grupos hidroxilas, especialmente óxidos hidróxidos de Fe, Mn e Al. Este tipo de adsorção é fortemente dependente do pH, e responsável pela retenção de uma maior quantidade de metais que a troca de cátions. A ordem de força de adsorção é:

$\text{Cd} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Pb}$ (ALLOWAY e AYRES, 1997).

TIWARI *et al.*, (1998) examinaram a remoção de Ni^{+2} em solução aquosa diluída numa faixa de concentração de 5 a 50 mg/L sobre carvão ativado num range de pH de 5.5 a 8.0 e constataram que a adsorção foi expressiva em ambos os pHs, entretanto, a adsorção de Ni^{+2} entrou em equilíbrio mais rapidamente em solução alcalina.

SARTI *et al.*, (2005) testaram o efeito do pH na adsorção de Ni^{+2} , Cr^{+3} e Cd^{+2} em sistemas, a 25 °C, mas ajustando-se o pH para 4,0, 5,0 ou 6,0. Observou-se também uma crescente retenção conforme ocorre o aumento de pH. Baixos valores de pH correspondem a maior concentração de íons H^+ livres em solução. Conforme o pH aumenta, esta concentração diminui. No processo de troca iônica na zeólita, quanto mais ácida for a solução, maior será a competição entre os íons H^+ e os de metais de transição para ser adsorvido, o que dificulta a adsorção destes.

Com o aumento do pH, aumenta a concentração de complexos nos quais as moléculas de água são substituídas por outros ligantes inorgânicos, como OH^- . Estas estruturas, por serem maiores ou menos solúveis, dificultam o processo de troca iônica. Entretanto, este não deve ser o principal fator envolvido, pois os diagramas de especiação dos metais analisados indicam que, em valores de pH inferiores a 7, as espécies predominantes são os cátions metálicos não complexados (OUKI, 1999).

Conforme mostra a Figura 21, os adsorventes testados apresentaram baixa capacidade de retenção do Cr^{+3} , sendo um pouco mais eficiente à adsorção com o CAP 117. E também, pouca sensibilidade à variação de pH do meio adsortivo, quando comparado com os demais metais. Os íons Cr^{+3} em solução aquosa existem numa forma hidratada $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, sendo um dos motivos o qual pode estar relacionado com a baixa adsorção de íons Cr^{+3} o tamanho dos poros e o tamanho do íon na forma hidratada. Os íons Cr^{+3} possuem maior raio (9nm) do que os íons Cr^{+6} (5nm) (BANSAL *et al.*, 1937). Carvões microporosos possuem poros menores, limitando o acesso do Cr^{+3} na forma hidratada.

Outra justificativa para a baixa adsorção de cromo pode estar relacionada com a possibilidade de estar ocorrendo precipitação de cátion sobre a superfície sólida do material adsorvente. O mecanismo da remoção de cromo trivalente sobre carvões ativados foi recentemente proposto por LYUBCHICK et al. (2004), que propuseram mecanismos de adsorção física ou simples troca iônica. A quantidade de grupos oxigenados superficiais é determinante da capacidade adsortiva, o que levou à proposição de um mecanismo combinado de troca iônica-complexação superficial, isto é, grupos superficiais fracamente ácidos são passíveis de reações de troca iônica, grupos hidroxila superficiais anfóteros formam complexos de esfera interna com os íons Cr^{+3} (LYUBCHIK et al., 2004).

Pode se inferir que no caso do CAP 117 que em valores de pH mais baixos, ocorre uma competição entre os prótons do meio adsortivo ácido com os cátions Cr^{+3} . Já em valores mais altos de pH ocorre o inverso, onde há diminuição da competição de cátions Cr^{+3} com a diminuição de prótons em meio adsortivo básico.

Figura 22 mostra elevação da capacidade de adsorção de Cd^{+2} no caso do CAP-117 e da zeólita carbonácea com o aumento do valor do pH. Enquanto a zeólita praticamente não adsorveu os íons Cd^{+2} . BRENNSTEINER *et al.*, (1997) estudou a retenção de Cd^{+2} empregando fibras de carbono e sugeriu que a remoção adsortiva ocorreu devido ao desenvolvimento de porosidade no material e grande área superficial dos materiais carbonosos. Isso é confirmado pela melhor capacidade de sorção do Cd^{+2} pela adsorvente carbonácea e CAP 117. Ambos adsorventes possuem maior número de iodo quando comparados a zeólita, e assim, possuem maior microporosidade, favorecendo o aumento da área superficial e desta forma, no aumento da sua capacidade de retenção.

A ativação da adsorvente carbonácea com ácido fosfórico favoreceu o aumento do desempenho do carvão, podendo ter contribuído com o aumento da acidez de superfície desse adsorvente, o que é útil em aplicações como a adsorção de metais pesados em baixas concentrações nos efluentes líquidos (GIRGIS *et al.*, 2002).

Verifica-se que a mudança no pH da solução resulta na mudança de carga da superfície do material adsorvente, devido a possibilidade de formação de diferentes espécies químicas.

No caso da interação dos cátions metálicos com o CAP-117, ocorre uma atração natural entre os grupos superficiais carbono-oxigênio e hidrogênio-oxigênio desse adsorvente com os metais.

Observou-se também que o adsorvente produzido obteve melhor capacidade de adsorção quando comparado à zeólita. Isso pode estar relacionado com a quantidade maior de sítios ativos da adsorvente carbonáceo, pois a zeólita pela própria condição de exaurida, possui menos sítios ativos somado à competição de sítios saturados por prótons do meio ácido.

O sistema adotado como meio adsorvente com multielementos pode ter contribuído para o aumento da competição entre todos os cátions metálicos (23 metais) presentes na solução, e com isso, dificultado o processo de adsorção pela ocupação de sítios ativos, podendo ter tido melhor desempenho com sistema composto por um único cátion metálico. Porém, a intenção foi justamente de se considerar um sistema composto por inúmeros metais, simulando dessa forma o tratamento de um sistema complexo como um efluente hídrico.

Concluindo, as maiores taxas de remoção de cobre, cromo e cádmio ocorreram em pH 7 e para o níquel pH 9, para os três adsorventes testados. Em pH 7 o cobre foi o metal que apresentou as maiores taxas de remoção.

A Figura 22 mostra nos gráficos a correlação da quantidade adsorvida de cada metal para os três materiais adsorventes. Nota-se maior rendimento na adsorção de cobre, cromo e cádmio em pH 7 no caso dos três materiais adsorventes e de níquel em pH 9 e melhor capacidade de adsorção do níquel também em comum a todos os adsorventes em pH 9. O cobre foi o metal melhor adsorvido entre os metais.

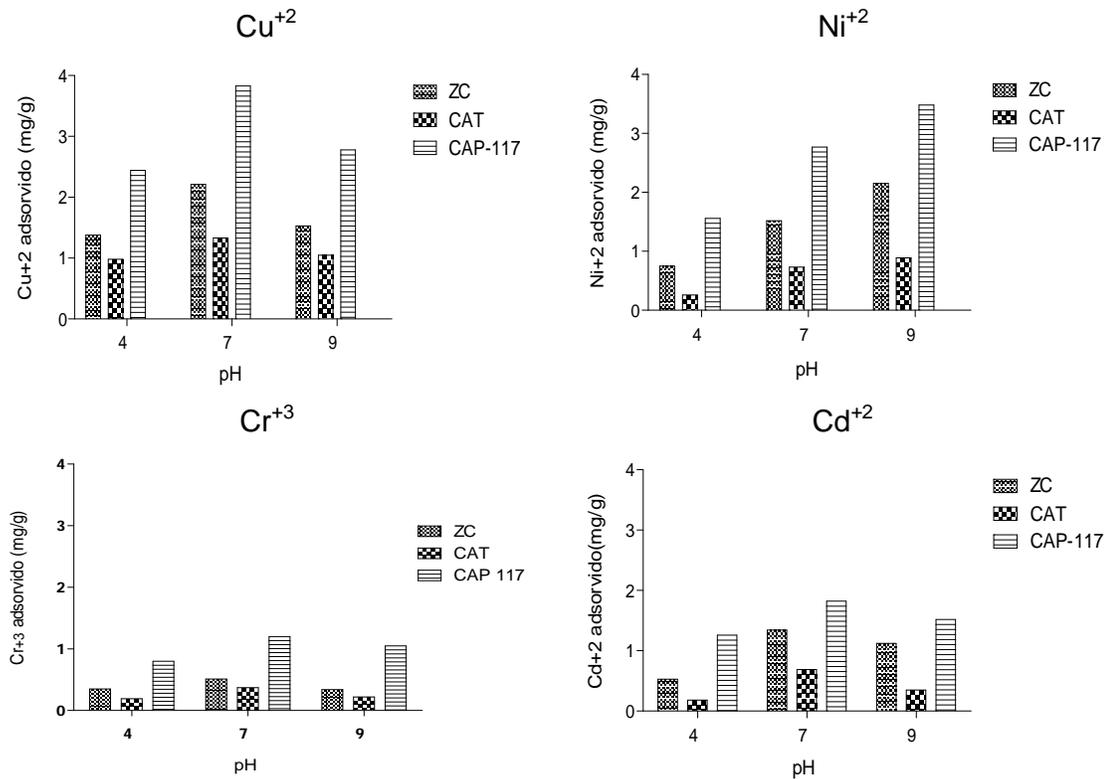


Figura 22 - Comparativa da adsorção de cátions metálicos para cada adsorvente

Fonte: O autor

4.4.3 Isotermas de Equilíbrio de Adsorção

Serão apresentadas as isotermas de adsorção dos cátions metálicos Cu⁺², Ni⁺² e Cd⁺² no adsorvente carbonáceo de biomassa amilácea (ZC) e no catalisador exaurido (CAT) e carvão ativado (CAP), apresentadas em anexo, e usadas para a comparação.

Figura 23 mostra as isotermas de adsorção do cobre no adsorvente carbonáceo produzido (ZC). No anexo C-1, as Figuras C-1.1 e C-1.2 mostram as isotermas da adsorção do cobre no catalisador exaurido (CAT) e no carvão ativado (CAP), respectivamente.

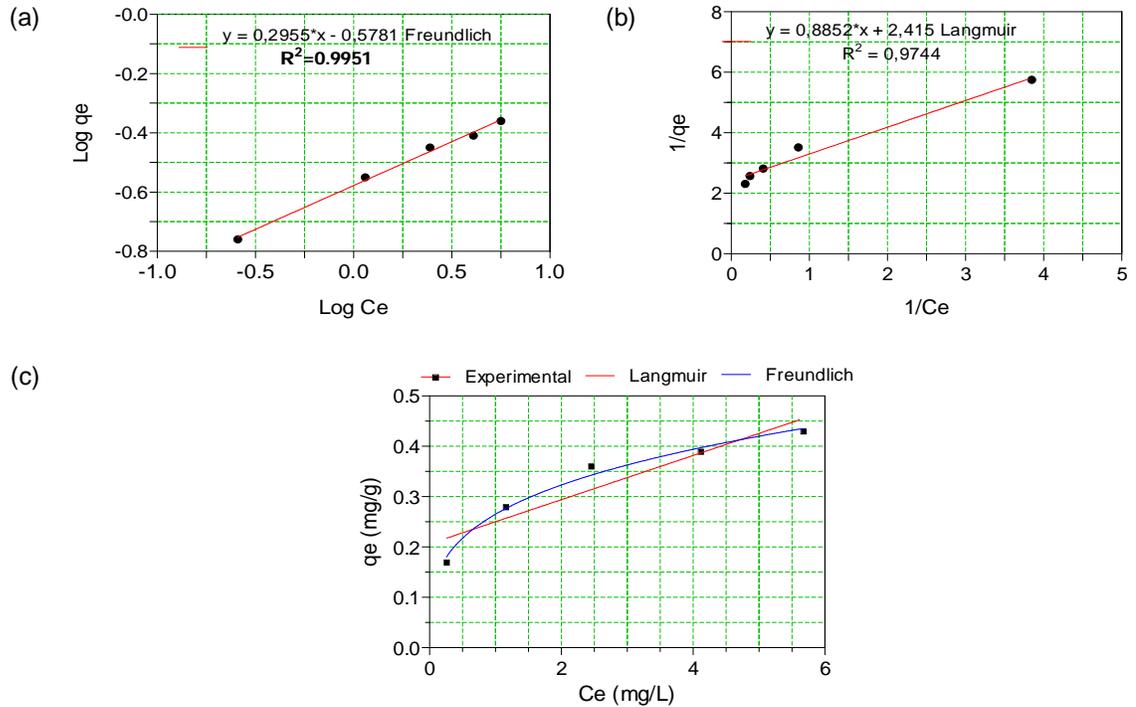


Figura 23 - Isothermas linearizadas de Adsorção do cobre no adsorvente carbonáceo (ZC): Modelo de Freundlich (a), Modelo de Langmuir (b) e comparação com os resultados experimentais (c).

Fonte: O autor

A Tabela 19 apresenta os resultados dos cálculos das constantes de adsorção obtidas para cada um dos adsorventes testados. Observa-se que os modelos da adsorção do cobre nos adsorventes carbonáceo (ZC) e no carvão ativado (CAP) estão teoricamente um pouco mais ajustados ao modelo de Freundlich ($R^2 = 0,99$ (ZC e CAP) que ao modelo de Langmuir ($R^2 = 0,97$ (ZC) e $0,93$ (CAP)). Entretanto, verifica-se que na comparação com o comportamento experimental, o melhor ajuste foi para o modelo de Langmuir. O modelo da adsorção para o cobre, no catalisador exaurido (CAT), mostrou-se experimentalmente mais ajustado ao modelo de Langmuir.

Tabela 19 - Resultados das isotermas de adsorção do Cu^{+2} para os adsorventes testados.

Amostras	Langmuir			Freundlich			
	q_m	b	R^2	K_F	n	1/n	R^2
ZC	0,41	2,73	0,97	-	3,38	0,29	0,99
CAT	0,03	-1,14	0,40	0,01	-1,86	-0,54	0,75
CAP	0,43	20,8	0,93	-	8,94	0,11	0,99

Fonte: O autor

Ainda pelo modelo de Freundlich, observa-se que os valores do parâmetro $1/n$ estão entre os valores 0 e 1 para a adsorvente carbonácea e para o CAP, indicando maior intensidade de adsorção. Ainda sobre o CAP, nota-se que o parâmetro $1/n$ para Freundlich adquiriu um valor mais próximo de zero (0,11) do que a adsorvente carbonácea (0,29), indicando que o CAP possui maior afinidade com o íon cobre.

E para o modelo de Langmuir, calculando-se o coeficiente indicador de adsorção (R_L), tem-se que a adsorção pode ser classificada como favorável para o adsorvente carbonácea (ZC) estando entre no intervalo $0 < R_L < 1$.

A ordem decrescente de afinidade e de melhor capacidade de adsorção de cobre pelos três adsorventes foi a seguinte: CAP > ZC > CAT.

A Figura 24 mostra as isotermas de adsorção do níquel no adsorvente carbonácea produzido (ZC). No anexo C-2, as Figuras C-2.1 e C-2.2 mostram as isotermas da adsorção do níquel no catalisador exaurido (CAT) e no carvão ativado (CAP), respectivamente.

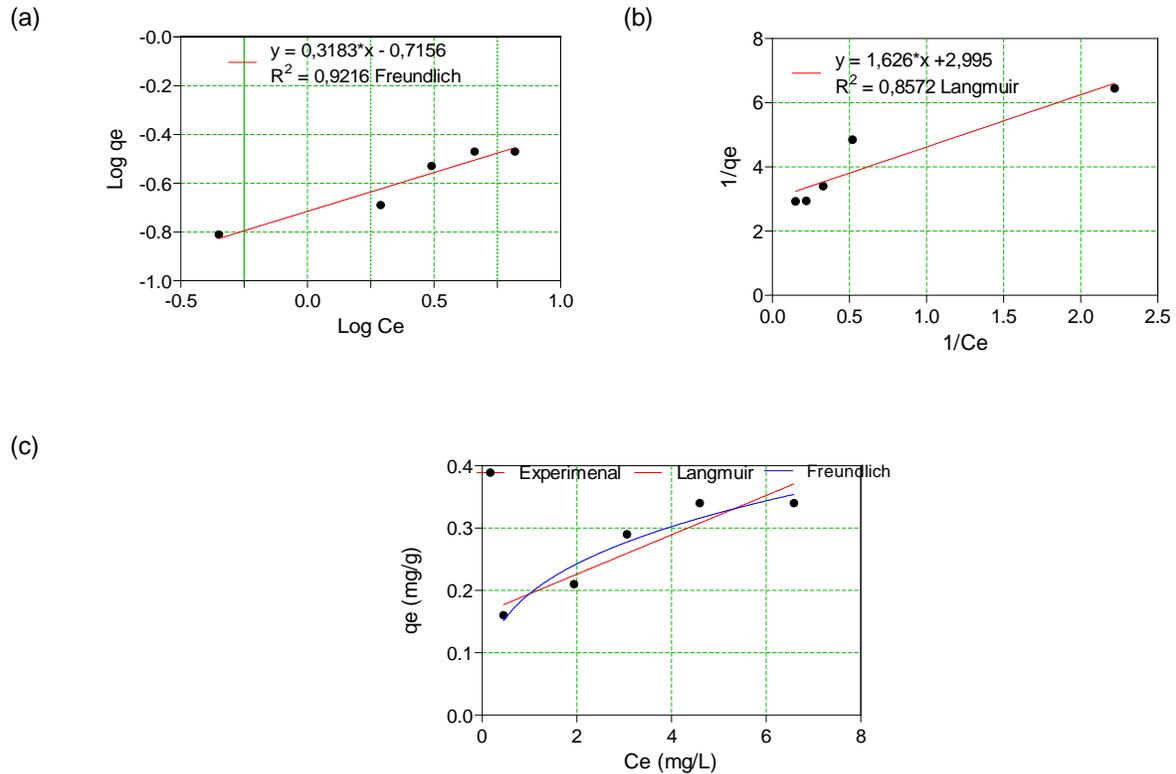


Figura 24 - Isotermas linearizadas de Adsorção do níquel no adsorvente carbonáceo (ZC): Modelo de Freundlich (a), Modelo de Langmuir (b) e comparação com os resultados experimentais (c).

Fonte: o autor

A Tabela 20 apresenta os resultados dos cálculos das constantes de adsorção, obtidas para cada um dos adsorventes testados.

Tabela 20 - Resultados obtidos das constantes das isotermas para o modelo de Langmuir e Freundlich na adsorção de Ni^{+2} para os três adsorventes.

Amostras	Langmuir			Freundlich			
	q_m	b	R^2	K_F	n	$1/n$	R^2
ZC	0,34	1,84	0,86	-	3,14	0,32	0,92
CAT	0,10	0,35	0,73	-	1,28	0,78	0,74
CAP	0,45	3,10	0,98	-	3,33	0,30	0,99

Fonte: O autor

De acordo com os valores apresentados na Tabela 20, pode-se observar que para a adsorção de Ni^{+2} todos os adsorventes foram melhores interpretados pelo

modelo de Langmuir, pois pelo modelo de Freundlich não foi possível calcular a quantidade máxima adsorvida nos três adsorventes. E sendo o CAP o material que obteve o melhor coeficiente de relação comparando no modelo Langmuir ($R^2 = 0,98$), seguido da adsorvente carbonáceo ($R^2 = 0,86$) e do catalisador exaurido (CAT) ($R^2 = 0,73$). Este resultado demonstra menor afinidade do catalisador exaurido (CAT) com o adsorvato, o que pode estar relacionado com a quantidade menor de sítios ativos do catalisador exaurido (CAT) – que é menor devido a sua condição de material exaurido - quando comparada com os demais adsorventes.

Pelo modelo de Langmuir, o melhor coeficiente de correlação da adsorvente carbonáceo ($R^2 = 0,86$) sobre o catalisador exaurido (CAT) também já era esperado. O material carbonáceo passou por processos carbonização, ativação e adição de amido, o que pode ter contribuído para o aumento de sítios ativos no material, comprovado pela presença do heteroátomo fósforo na sua composição, pela presença de grupos superficiais C=O e O-H, pela maior quantidade de microporos no número de iodo e comparando-se micrografias.

No modelo de Langmuir, tanto o catalisador exaurido (CAT) quanto o CAP obtiveram melhores resultados dos parâmetros coeficiente de correlação (R^2) e de quantidade máxima adsorvida (q_m) para o níquel, quando comparados os valores desses mesmos parâmetros no caso do cobre, indicando uma maior afinidade do níquel com a superfície desses materiais. No caso da adsorvente carbonáceo, obtiveram-se valores menores desses parâmetros. Isso pode estar relacionado também com a afinidade do íon níquel com a superfície do adsorvente carbonáceo, pois o níquel demonstrou maior capacidade de adsorção em pH maior que 7 nos ensaios de quantidade adsorvida com variação de pH. Isso pode estar indicando maior seletividade da superfície da adsorvente carbonáceo e maior sensibilidade desse material com a variação do pH do meio adsortivo.

Pelo modelo de Freundlich, observa-se que os valores do parâmetro $1/n$ estão entre os valores 0 e 1 para os todos os adsorventes, indicando maior intensidade de adsorção para a zeólita, a qual teve melhor desempenho pelo modelo Freundlich com relação ao coeficiente de correlação (R^2) e com a afinidade com o adsorvato ($1/n$). Isso comprova os melhores resultados obtidos no caso da zeólita também para os parâmetros de Langmuir, quando comparado com os mesmos parâmetros para adsorção de cobre.

Para o modelo de Langmuir, calculando-se o coeficiente indicador de adsorção (R_L), tem-se que a adsorção pode ser classificada como favorável (Tabela 1) para os três adsorventes, pois o valor obteve-se valores para esse coeficiente no intervalo $0 < R_L < 1$.

A ordem decrescente de afinidade e de melhor capacidade de adsorção de níquel pelos três adsorventes foi a seguinte: CAP > ZC > CAT.

A Figura 25 mostra as isotermas de adsorção do cádmio no adsorvente carbonáceo produzido (ZC). No anexo C-3, as Figuras C-3.1 e C-3.2 mostram as isotermas da adsorção do níquel no catalisador exaurido (CAT) e no carvão ativado (CAP), respectivamente.

De acordo com os valores apresentados na Tabela 21, pode-se observar que para a adsorção de Cd^{+2} todos os adsorventes foram melhores interpretados pelo modelo de Langmuir, sendo o CAP o material que obteve o melhor coeficiente de relação ($R^2 = 0,99$) juntamente com o catalisador exaurido (CAT). Porém, o CAP obteve maior valor para a quantidade máxima de cádmio adsorvida.

Mais uma vez, a adsorvente carbonáceo demonstrou melhor capacidade de adsorção com relação ao catalisador exaurido, confirmando que os processos de carbonização, ativação e adição de amido foram extremamente favoráveis na melhoria do material como adsorvente de íons metálicos em solução aquosa.

Para o modelo de Langmuir, calculando-se o coeficiente indicador de adsorção (R_L), tem-se que a adsorção pode ser classificada como favorável para os três adsorventes, pois se obteve valores para esse coeficiente no intervalo $0 < R_L < 1$. A ordem decrescente de afinidade e de melhor capacidade de adsorção de cádmio pelos três adsorventes foi a seguinte: CAP > ZC > Z.

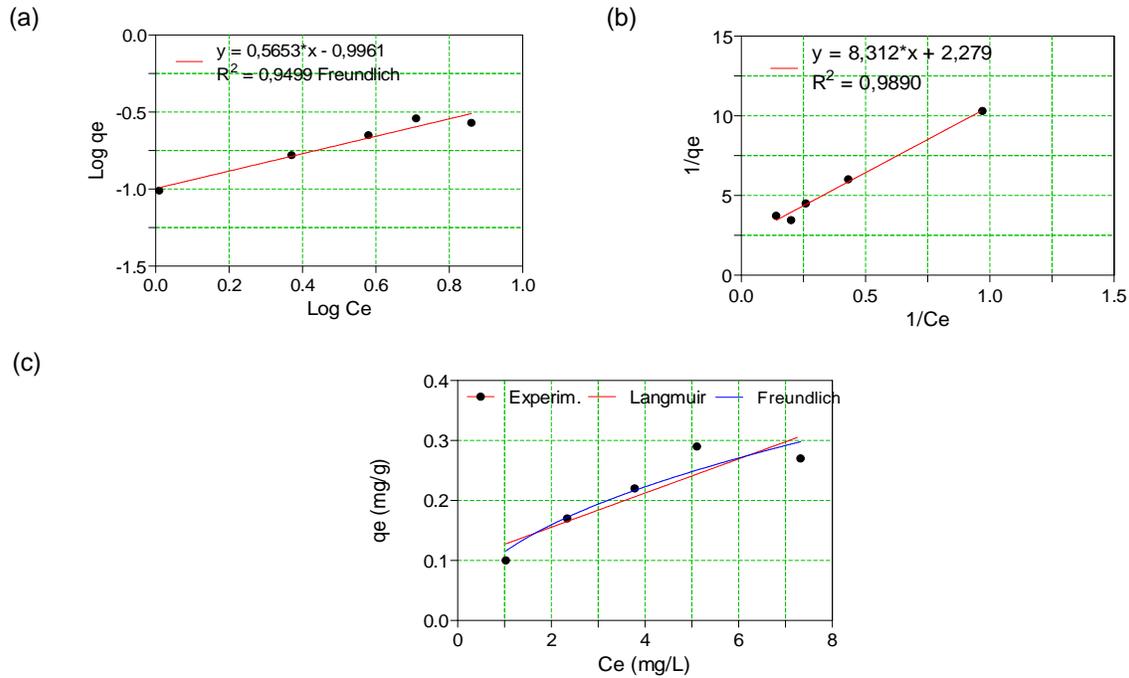


Figura 25 - Isotermas linearizadas de Freundlich e Langmuir do Cd^{+2} para o adsorvente carbonáceo

Fonte: O autor

A Tabela 21 apresenta os resultados dos cálculos das constantes de adsorção, obtidas para cada um dos adsorventes testados.

Tabela 21 - Resultados obtidos das constantes das isotermas para o modelo de Langmuir e Freundlich na adsorção de Cd^{+2} para os três adsorventes.

Amostras	Langmuir			Freundlich			
	q_m	b	R^2	K_F	n	$1/n$	R^2
ZC	0,44	0,27	0,99	-	1,77	0,56	0,95
CAT	0,12	0,10	0,94	-	1,51	0,66	0,80
CAP	0,51	1,31	0,99	-	0,36	2,78	0,92

Fonte: O autor

Para o Cr^{+3} não foram obtidos resultados satisfatórios, indicando a necessidade de novos experimentos. SVETLANA *et al.*, (2004) usaram uma solução monoelementar de Cr^{+3} para estudar a sua adsorção em carvão ativado e

observaram que nas condições empregadas, a temperatura influenciou na formação de grupos oxigenados de superfície e na textura dos poros.

5 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

5.1 CONCLUSÕES

Conforme os testes preliminares de lixiviação e solubilização do catalisador exaurido (CAT), concluiu-se que é possível empregar o material na produção de outro adsorvente.

Os resultados obtidos para a verificação do aumento de mesoporosidade e de microporosidade nos adsorventes produzidos demonstraram que os processos de carbonização, ativação ácida com H_3PO_4 e adição de amido à zeólita contribuíram para aumentar a microporosidade de todos os adsorventes quando comparados ao adsorvente e ao catalisador exaurido (CAT). Tal verificação alcançou um dos objetivos propostos que era o de aumentar a microporosidade dos adsorventes produzidos.

Os valores do número de azul de metileno demonstraram-se inalterados com os processos empregados na produção dos adsorventes, quando comparado ao catalisador exaurido (CAT). Isso pode estar relacionado com a competição dos cátions metálicos que compõem os adsorventes com o corante catiônico azul de metileno.

A concordância da estrutura cristalina obtida por difração de raios-X para o catalisador exaurido (CAT) e adsorvente carbonáceo e da estrutura amorfa para o CAP-117 foi satisfatória e coerente com as encontradas por STACHIW, 2008.

A morfologia dos materiais obtidos por MEV demonstrou nitidamente a formação de estrutura microporosa obtida pelo adsorvente carbonáceo, sendo possível comprovar, juntamente com o parâmetro número de iodo, o melhoramento do material produzido. O material catalisador exaurido (CAT) e o adsorvente carbonáceo confirmaram com a análise de infravermelho a semelhança da composição estrutural pelos grupos de superfície, através de bandas características que compõem essas estruturas, a ligação de O-H em 3400 cm^{-1} , em 1050 cm^{-1}

ligações Si-O e em 800-900 cm^{-1} ligações Al-O-Al. No caso do CAP, o espectro apresentou picos característicos de grupos funcionais superficiais.

O estudo cinético demonstrou que o equilíbrio de adsorção dos cátions metálicos ocorre nos primeiros 30 min para todos os adsorventes.

Os ensaios de adsorção com variação de pH do meio adsortivo demonstraram a grande influência do pH do meio na adsorção dos cátions metálicos empregando-se um sistema multielementar como meio adsortivo.

Dentre os dois modelos de isotermas empregados no estudo da capacidade de adsorção dos cátions metálicos para os três adsorventes, o modelo de Langmuir foi o que se demonstrou mais adequado para a totalidade dos experimentos. Tal resultado comprovou satisfatoriamente a melhoria efetiva da capacidade de adsorção dos íons metálicos pela adsorvente carbonáceo desenvolvido em comparação o catalisador exaurido (CAT), demonstrando ser o catalisador exaurido (CAT) um material em potencial para o desenvolvimento de materiais adsorventes com capacidade de adsorção superiores e também, um promissor no estudo de remoção de outros íons.

5.2 TRABALHOS FUTUROS

- a) Como os testes de adsorção no presente trabalho foram realizados com variação de concentração da solução de adsorvato e massa de adsorvente fixa sugere-se que futuros estudos sejam realizados também se variando a massa de adsorvente e mantendo fixa a concentração da solução contendo os adsorvatos.
- b) Realizar ensaios de adsorção mais completos, utilizando outros adsorvatos contaminantes.
- c) Os testes de adsorção foram realizados num sistema multielementar, havendo competição entre os adsorvatos no processo. Esse sistema foi adotado considerando-se que no tratamento hídrico existem vários cátions metálicos presentes, o que simula uma situação real. Seria

interessante realizar um estudo num sistema monoelementar para observar o comportamento dos adsorventes.

- d) Avaliar a disposição dos adsorventes após o processo de adsorção.

REFERÊNCIAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas - NBR 10004/2004. Resíduos Sólidos – Classificação, 2004, 63p.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas - NBR 10005/2004. Procedimento para Obtenção de Extrato Lixiviado de Resíduos Sólidos, 2004, 16p.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas - NBR 10006/2004. Procedimento para Obtenção de Extrato Solubilizado de Resíduos Sólidos, 2004, 3p.

ALLOWAY, B.J.; AYRES, D.C. **Chemical principles of environmental pollution**. 2.ed. London: Chapman &Hall, 1997.

ALMEIDA, F. A., MELO, F. C. L., THIM, G. P.. **Obtenção de Cerâmica Porosa a partir da Técnica de Conformação Direta com Amido Comercial**. Departamento de Química - Instituto Tecnológico de Aeronáutica / ITA – CTA. 2001.

ALMEIDA, M. B. B., PIMENTA, R. D. M. **Effect of Feedstock and Base Catalyst on ZSM-5 Performance**. Documento DICAT. n 18. 1999.

ASTM - American Society for Testing and Materials: Standard Terminology Relating to Activated - ASTM 2652, 1976.

ASTM D 3860-98 - Standard Practice for Determination of Adsorptive Capacity of Activated Carbon by Aqueous Phase Isotherm Technique. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.

ASTM D 4607-94 - Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.

ASTM D1976 Test Method Standard para Elements in Water por indutivo Argon Espectroscopia de emissão atômica com plasma.

BAILEY, S. E.; OLIN, T. J.; BRICKA, R. M.; ADRIAN, D. D. **A review of potentially Low-cost sorbents for heavy metals**. Water Research. 1999. v.33, n.11, p.2469-2479.

BANSAL, R.C., DONNET, J-B. e STOECHLI, F. **Active Carbon**. Marcel Dekker, New York, 1988.

BARTON, S.S., EVANS, M.J.B., HALLIOP, E. e MACDONALD, J.A.F. **Acidic and Basic Sites on the Surface of Porous Carbon**. 1997. Carbon, v. 35, n. 9, pp. 1361-1366.

BINIÁK, S., SZYMA SKI, G., SIEDLEWSKI, J. e WI TKOWSKI A. The Characterization of Activated Carbons with Oxygen and Nitrogen Surface Groups. Carbon, v. 35, n. 12, pp. 1799-1810, 1997.

BLOCKI, S. W. **Hydrophobic zeolite adsorbent:** a proven advancement in separation technology. *Environmental Progress*. 1993. 12 (3): pp. 226-230.

BOEHM, H.P. *Surface Oxides on Carbon and their Analysis: a Critical Assessment*. Carbon, v. 40, n. 02, pp. 145-149, 2002.

BRENNSTEINER, A. ZONDLO, J. W. STILLER, A. H. STANSBERRY, P. G. TIAN, D. XU, Y. *Energy Fuels* 11 (1997) 348.

BRUNAUER, S., EMMETT, P. H. **Chemisorptions of Gases on Iron-Synthetic-Ammonia Catalysts**. *Jour. Am. Chem. Soc.*, vol. 62, 1940, pp. 1732-1746; *Chem. Abs.*, vol. 34, 1940, p. 6156.

CARBOMAFRA. *Valor do Azul de Metileno – Métodos de Análise* 03, 1999.

CEREDA, M. P. **Propriedades Gerais do Amido**. Fundação Cargill: São Paulo, 2001.

CLIFTON, R. A. **Natural and synthetic zeolites**, Washington: Bureau of Mines, 1987, 21p. (Information Circular; 9140).

COLLELLA, C. **Ion exchange equilibria in zeolite minerals**, *mineralium deposita* 31 (1996), pp. 554–562.

CONAMA: Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de Março de 2005. Brasília, 2005, 23p.

COONEY, D. O. **Adsorption design for wastewater treatment**. CRC Press LLC, 1999. 190 p..

CURKOVIC, L.; CERJAN-STEFANOVIC, S.; FILIPAN, T. **Metal ion exchange by natural and modified zeolites**. *Water Research*, v.31, n.6, p.1379-1382, 1997.

EPA **Wastewater technology fact sheet, Granular activated carbon adsorption and regeneration**, EPA 832-F-00-017, U.S. Environmental Protection Agency, ODW, Washington, D.C. 2002., 420 pp;

EPA. *Study of Selected Petroleum Refining Residuals - Industry Study*, U.S. Environment Protection Agency, Office of Solid Waste: Washington, 51pp, august, 1996.

FENIMAN, C.M. **Caracterização de raízes de mandioca** (*Manihot esculenta* Crantz) dos cultivares 576-70 quanto à cocção, composição química e propriedades do amido em duas épocas de colheita. 2004.99f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Escola Superior de agricultura Luiz de Queiroz, Universidade São Paulo, Piracicaba.

FERNÁNDEZ, V.T. **Preparacion, Caracterización y Aplicaciones de Carbones Activados preparados a partir de lignina kraft** . Universitat Rovira I Virgili. 2006.

FLEISCHER, M., MANDARINO, J.A.. **Glossary of mineral species**, The Mineralogical Record Inc-Tucson-USA, 1991. (Atualizado até 24 de maio 1993).

FRANCO, C.M.L. Culturas de Tuberosas Amiláceas. Latino-Americanas: **Propriedades Gerais do amido**. Campinas: Fundação Cargill, 2001. v.1.224 p.

GIANNETO, P. **Zeólitas: características, propriedades y aplicaciones industriales**". In: **Síntese de Zeólitas**. [s.l.]; Editorial Innovación Tecnológica, 1989, cap. 2 e 4;

GIRGIS, E. R. LI, D. ZHAN, X, GARCIA, J. G. TUDER, R. M. HASSOUN, P. M. and JOHNS, R. A. **Attenuation of Chronic Hypoxic Pulmonary Hypertension by Simvastatin**. Am J Physiol Heart Circ Physiol (May 15, 2003). doi:10.1152/ajpheart.01097.2002.

GROFFMAN, A.; PETERSON, S.; BROOKINS, D. **Removing lead from wastewater using zeolite**. Water Environment & Technology, p.54-59, May, 1992.

HAGGERTY, G. M. and R. S. BOWMAN. **Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite**. Environmental Science & Technology 28 (3): 452-458. 1994.

HAMM, R.E., NYMAN, C.J. **Chemical Equilibrium**, Washington, Raytheon Education Company, 1968.

HOOVER, R. **Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review**. Carbohydrates Polymers, v.45, p. 253-267, 2001.

HOOVER, R. **Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review**. Carbohydrates Polymers, v.45, p. 253-267, 2001.

JAGUARIBE, E. F.; MEDEIROS, L. L.; VIERA, H. M.; JAGUARIBE, D. C. A.; BARRETO, M.C.S.; LOPES, F. P. **Efeito da Concentração do Ácido Fosfórico, e Outras Variáveis de Processo de Produção, na Área Superficial de Carvões Ativados de Endocarpo de Coco da Bahia**. Fundamentos de Adsorção – Anais do 5o EBA, Natal, RN, 2004.

JIMENEZ, R. S. DAL BOSCO, S. M. CARVALHO, W. A. **Remoção de Metais Pesados de Efluentes Aquosos**. Quim. Nova, Vol. 27, No. 5, 734-738, 2004.

JUANG, R-S, WU, W-L., **Adsorption of Sulfate and Copper(II) on Goethite in Relation to the Changes of Zeta Potentials**. Journal of Colloid and Interface Science, 249, 22-29 (2002).

JUNTGEN, H. Fuel. 65, 1436, 1986.

KAHLOW, S. **Pirólise de Polipropileno Pós-Consumo Visando a Obtenção de Novos Produtos**. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba-PR, Brasil, 2007.

LEE, S. **Oil Shale Technology**. CRC Press, Boca Raton, Florida, 1991.

LUNA, F. J; SCHUCHARDT, U. **Modificação de zeólitas para uso em catálise.** Quim. Nova, Vol. 24, Nº 6, 885-892, 2001;

LUZ, A. B. **Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais.** Série Tecnologia Mineral, Nº 55, Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1995.

LYUBCHIK, S. S. GALUSHKO, O. L. SHAVKUTIN, V. E. FONSECA, I. M. **Sorption of Cr (III) on Activated Carbons.** Institute of Physical Organic and Coal Chemistry, National Academy of Science of Ukraine, Ukraine. 2004.

MAGEE, J. S., MITCHELL, M. M. **Origin, Development and Scope of FCC Catalyst** Amos A. Avidan Fluid Catalytic Cracking and Technology – Chapter 1, Studies in Surface Science and Catalysts, Vol. 76, 1993.

MASSCHELEIN, W. **Unit processes in drinking water treatment** / Willy J. Masschelein Dekker, New York : 1992

METCALF e EDDY. **Wast Water Engineering: Treatment and Reuse.** Macgraw-Hill, 4th edition, Boston, 2003.

Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Coordenação-Geral de Vigilância em Saúde Ambiental. Portaria MS n.º 518/2004 / Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde, Coordenação-Geral de Vigilância em Saúde Ambiental – Brasília, Brasil: Editora do Ministério da Saúde, 2005.

MORENO-CASTILLA, C. **Adsorption of Organic Molecules from Aqueous Solutions on Carbon Materials.** Carbon, v. 42, n. 1, p. 83-94, 2004.

MUMPTON, F.A.; **Worldwide deposits and utilization of natural zeolites, Industrial Minerals**, p. 30-45, Oct. 1973.

NEUMANN, M.G. GESSNER, F., CIONE, A.P.P., SARTORI, R.A.E., CAVALHEIRO, C.C.S. **Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa.** Química Nova, 23(6), 2000.

ORTIZ, N. **Estudo da utilização de magnetita, Pb²⁺, como material adsorvente dos metais Cu²⁺ Ni²⁺ e Cd²⁺ em solução.** Tese Doutorado - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, 158p. São Paulo, 2000.

OUKI, S. K., KAVANNAGH, M. **Water Sci. Technol.**, 39, 115. 1999.

PACEWSKA, B.; WILINSKA, I.; BUKOWSKA, M.; **Effect of Waste Aluminosilicate Material on Cement Hydration and Properties of Cement Mortars.** Cement and Concrete Research, Vol. 32, 1823-1830, 2002.

PARKS, G. A. **Adsorption In The Marine Environment.** In: SKIRROW, G. and RILEY, J. P., ed Chemical Oceanography. 2 ed. New York, Academic Press, 1975. V. 1.

PENDLETON, P., WONG, S. H., SCHUMANN, R., Levay, DENOYEL, G., ROUQUERO R. J. **Properties of activated carbon controlling 2-Methylisoborneol adsorption.** School of Chemical Technology, University of South Australia, The

Levels, SA 5095, Australia Ian Wark Research Institute, University of South Australia, The Levels, SA 5095, Australia Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie du CNRS, Marseille, France, 1997.

PERONI, F.H.G. **Características estruturais e físico-químicas de amidos obtidos de diferentes fontes botânicas**. 2003.118f. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência de alimentos. Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, São José do Rio Preto.

RABOCKAI, T. **Físico-Química de Superfície**. Secretaria Geral da organização dos Estados Americanos. Programa Regional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, Washington, 1979.

RICKARD, J.E., ASAOKA, M., BLANSHARD, J.M.V. The physicochemical properties of cassava starch. *Tropical Science*, 31:189-207, 1991.

ROCHA, W. D. **Carvão ativado a partir de resíduos agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Brasil, 2006.

RODRIGUES, S.V. **Aplicaciones del Catalizador de Craqueo Catalítico Usado (FCC) en la Preparación de Conglomerantes Hidráulicos. Estudio de sus Propiedades Puzolánicas**. Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de Valencia, España, 2002.

RODRIGUEZ-REINOSO F, MOLINA-SABIO M, GONZALEZ MT. **The use of steam and carbon dioxide as activating agents in the preparation of activated carbons**. *Carbon* 1995;33(1): 15-23.

ROUQUEROL, F., *et al*; **Adsorption by powders and porous solids – Principles, Methodology and Applications**. Academic Press, London Boston. 1999.

ROUQUEROL, F., *et al*; **Adsorption by powders and porous solids – Principles, Methodology and Applications**. Academic Press, London Boston. 1999.

RUTHVEN, D.M. **Zeolites as selective adsorbents**. *Chemical Engineering Progress* 84 (2): 42-50. 1988.

SALGADO, P. E. T. Toxicologia dos metais. In: OGA, S. **Fundamentos de toxicologia**. São Paulo, 1996. cap. 3.2, p. 154-172.

SART, A., ZAIAT, M., FORESTI, E. **Desempenho de reatores anaeróbios operados em bateladas seqüenciais (escala piloto) no tratamento de esgoto sanitário**. Seminário: Ciências Exatas e Tecnológicas, Londrina, v. 26, n. 2, p. 113-124, jul./dez. 2005.

SCHLEMMER, D. **Preparação, Caracterização e Degradação de Blendas de Poliestireno e Amido Termoplástico Usando Glicerol e Óleo de Buriti (mauritia flexuosa) como Plastificantes**. Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília, Brasília, Brasil, 2007.

SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.L. e MORRILL, T.C. **identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 5^o ed. Guanabara Koogan S.A. Rio de Janeiro, 1994.

SLEIKO, F. L. **Adsorption Technology**. Marcel Decker, New York, 1985.

SNOEYINK, V. **Adsorption of organic compounds**. In: Water Quality and Treatment : A Handbook of Community Water Supplies. Mc Graw Hill, Nova Yourk, EUA, 781-867. 1990.

STACHIW, R. CENTENO, T.M., NEVES Jr., F. e ASSIS, L.M. **Estudo da Capacidade Adsorptiva de Compostos Orgânicos em Xisto**. 6^o EBA: Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Maringá, CD do evento, 2006.

Standard Methods for the examination of water & wastewater. 21st ed. Washington, DC: American Public Health Association, 2005.

SVETLANA V. YANINA and ROSSO, K. M. **Linked Reactivity at Mineral-Water Interfaces Through Bulk Crystal Conduction**. Vol. 320. no. 5873, pp. 218 – 222 DOI: 10.1126/science.1154833.

TAKIZAWA, F.F. **Characterization of tropical starches modified with potassium permanganate and lactic acid**. Brazilian Archives of Biology and Technology, v.47, n.6, p. 921-931, 2004.

THOMAS, W.J. E CRITTENDEN, B. **Adsorption Technology and Design**. Reed Educational and Professional Publishing Ltd.. 270 p. 1999.

TIWARI, G.; GRAG, L.C. *Bubalus bubalis*. Encodinggrowth hormone, exon 1-5. GenBank Assecion No(gi136604821), 1998.

WAGNET L and LEMLEY A (1995) **Water treatment notes, Activated carbon treatment of drinking water**. Retrieved March 23, 2001 from the World Wide Web: <http://www.cce.cornell.edu/factsheets/wq-fact-sheets/fact3.htm>

WEBER, A., RICHARD, D.. **Adsorption-Desorption of Selected Pesticides by Organic Matter and Montmorillonite**. J. Agric. Food Chem., Vol. 23, No. 3, 1974.

YENISOY et al. **Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon**. Department of Environmental System Engineering, Hallym University, Okchon-dong, Chuncheon, Gangwon-do 200-702, Republic of Korea Environmental Chemistry Division, Department of Environmental Sciences, Bharathiar University, Coimbatore 641 046, India. 2004.

ZAMBERLAN, E. **Lixiviação do Xisto Retortado na Mina da UPI**. São Matheus do Sul, PR. SIX/PETROBRAS, 1980.

ANEXO A

Anexo F
(normativo)

Concentração – Limite máximo no extrato obtido no ensaio de lixiviação

Parâmetro	Código de identificação	Limite máximo no lixiviado mg/L	CAS - Chemical Abstrat Substance
Inorgânicos			
Arsênio	D005	1,0	7440-38-2
Bário	D006	70,0	7440-39-3
Cádmio	D007	0,5	7440-43-9
Chumbo	D008	1,0	7439-92-1
Cromo total	D009	5,0	7440-47-3
Fluoreto	D010	150,0 **)	
Mercurio	D011	0,1	7439-97-6
Prata	D012	5,0 ^{*)}	7440-22-4
Selênio	D013	1,0	7782-49-2
Pesticidas			
Aldrin + dieldrin	D014	0,003 **)	309-00-2; 60-57-1
Clordano (todos os isômeros)	D015	0,02	57-74-9
DDT (p, p' DDT+ p, p' DDD + p, p' DDE)	D016	0,2	50-29-3
2,4-D	D026	3,0	94-75-7
Endrin	D018	0,06	72-20-8
Heptacloro e seus epóxidos	D019	0,003	76-44-8
Lindano	D022	0,2	58-89-9
Metoxicloro	D023	2,0	72-43-5
Pentaclorofenol	D024	0,9	87-86-5
Toxafeno	D025	0,5 ^{*)}	8001-35-2
2,4,5-T	D027	0,2 **)	93-76-5
2,4,5-TP	D028	1,0 ^{*)}	93-72-1
Outros orgânicos			
Benzeno	D030	0,5 ^{*)}	71-43-2
Benzo(a) pireno	D031	0,07	50-32-8

Parâmetro	Código de identificação	Limite máximo no lixiviado mg/L	CAS - <i>Chemical Abstrat Substance</i>
Outros orgânicos			
Cloreto de vinila	D032	0,5	75-01-4
Clorobenzeno	D033	100 ^{*)}	108-90-70
Clorofórmio	D034	6,0 ^{*)}	67-66-3
Cresol total ^{***)}	D035	200,0 ^{*)}	
o-Cresol	D036	200,0 ^{*)}	95-48-7
m-Cresol	D037	200,0 ^{*)}	108-39-4
p-Cresol	D038	200,0 ^{*)}	106-44-5
1,4-Diclorobenzeno	D039	7,5 ^{*)}	106-46-7
1,2-Dicloroetano	D040	1,0	107-06-2
1,1-Dicloroetileno	D041	3,0	75-35-4
2,4-Dinitrotolueno	D042	0,13 ^{*)}	121-14-2
Hexaclorobenzeno	D021	0,1	118-74-1
Hexaclorobutadieno	D043	0,5 ^{*)}	87-68-3
Hexacloroetano	D044	3,0 ^{*)}	67-72-1
Metiletilcetona	D045	200,0 ^{*)}	78-93-3
Nitrobenzeno	D046	2,0 ^{*)}	98-95-3
Piridina	D047	5,0 ^{*)}	110-86-1
Tetracloroeto de carbono	D048	0,2	56-23-5
Tetracloroetileno	D049	4,0	127-18-4
Tricloroetileno	D050	7,0	79-01-6
2,4,5-Triclorofenol	D051	400,0 ^{*)}	95-95-4
2,4,6-Triclorofenol	D052	20,0	88-06-2
<p>^{*)} Parâmetros e limites máximos no lixiviado extraídos da USEPA - <i>Environmental Protection Agency 40 CFR - Part 261 - 24 - "Toxicity Characteristics"</i>.</p> <p>^{**)} Parâmetro e limite máximo no lixiviado mantido, extraído da versão anterior da ABNT NBR 10004:1987.</p> <p>^{***)} O parâmetro Cresol total somente deve ser utilizado nos casos em que não for possível identificar separadamente cada um dos isômeros</p> <p>NOTA Os demais poluentes e limites máximos no lixiviado deste anexo foram baseados na Portaria nº 1469/2000 do MS, multiplicados pelo fator 100.</p>			

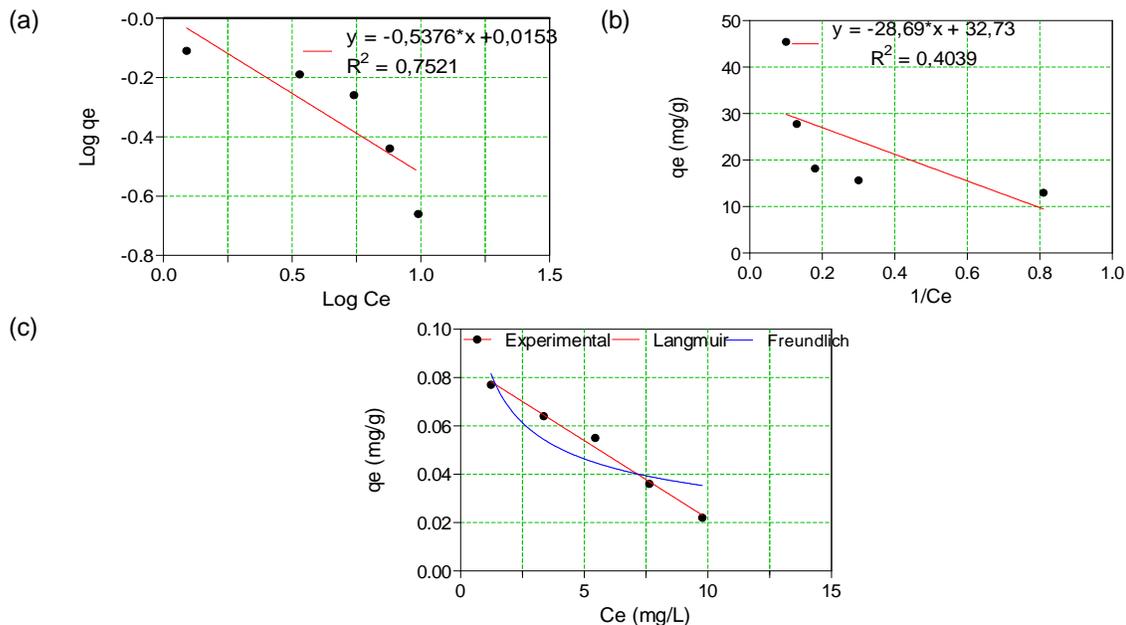
ANEXO B

Anexo G
(normativo)

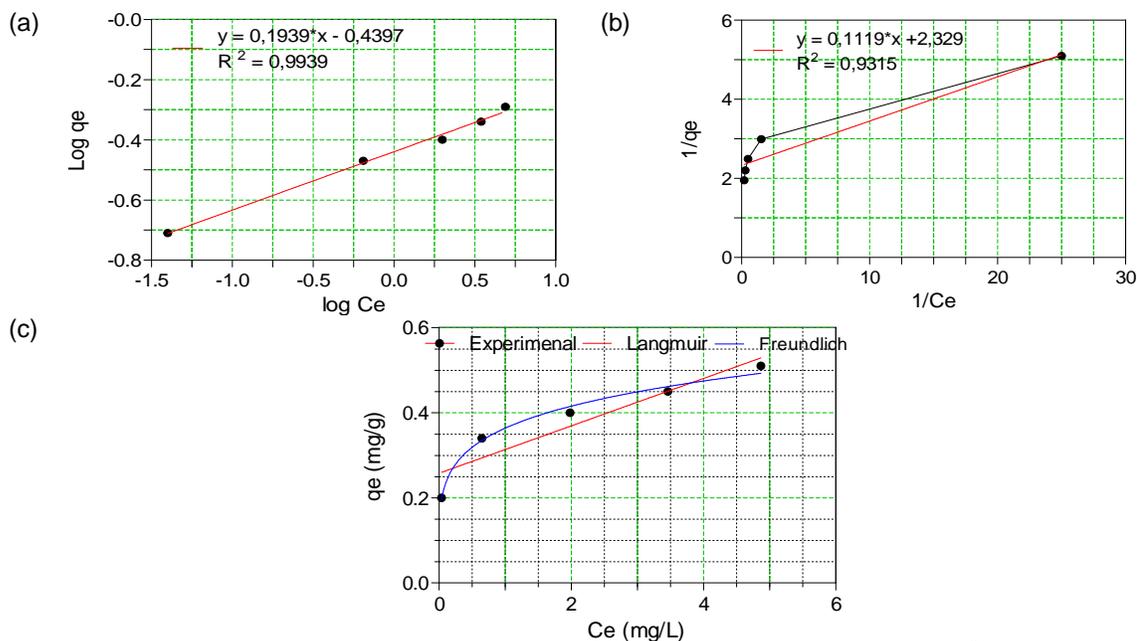
Padrões para o ensaio de solubilização

Parâmetro	Limite máximo no extrato mg/L
Aldrin e dieldrin	$3,0 \times 10^{-5}$
Alumínio	0,2
Arsênio	0,01
Bário	0,7
Cádmio	0,005
Chumbo	0,01
Cianeto	0,07
Clordano (todos os isômeros)	$2,0 \times 10^{-4}$
Cloreto	250,0
Cobre	2,0
Cromo total	0,05
2,4-D	0,03
DDT (todos os isômeros)	$2,0 \times 10^{-3}$
Endrin	$6,0 \times 10^{-4}$
Fenóis totais	0,01
Ferro	0,3
Fluoreto	1,5
Heptacloro e seu epóxido	$3,0 \times 10^{-5}$
Hexaclorobenzeno	$1,0 \times 10^{-3}$
Lindano (γ -BHC)	$2,0 \times 10^{-3}$
Manganês	0,1
Mercúrio	0,001
Metoxicloro	0,02

ANEXO C-1

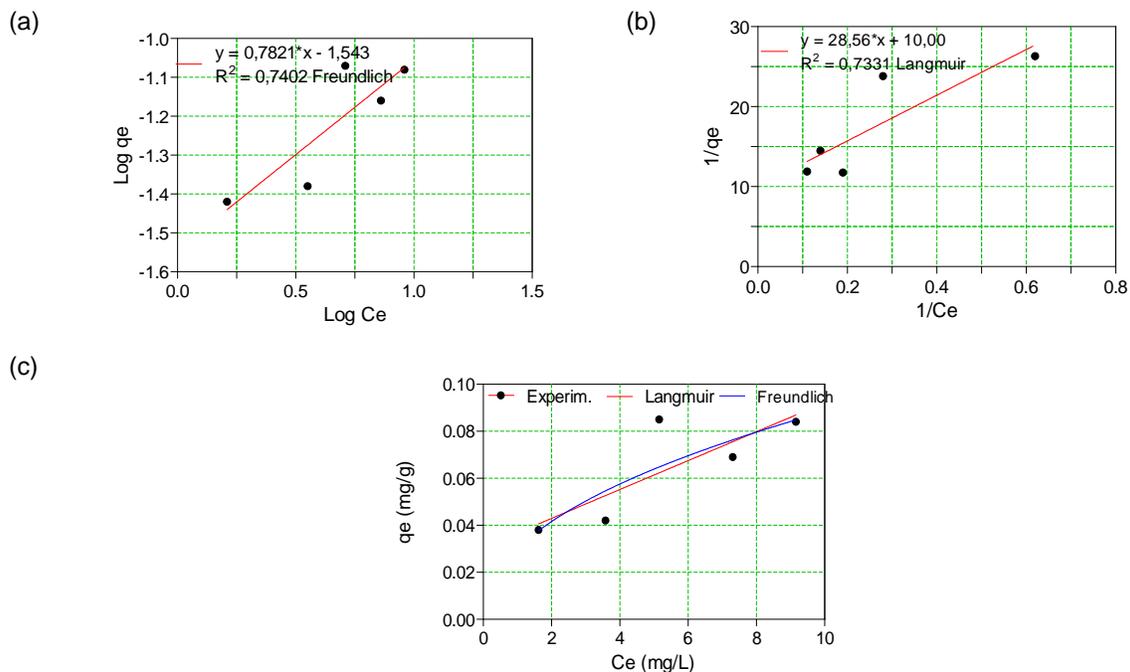


Figuras C-1.1 – Isotermas de adsorção linearizadas (Freündlich e Langmuir) do Cu^{2+} para o adsorvente catalisador exaurido (CAT).



Figuras C-1. 2 – Isotermas linearizadas de Freündlich e Langmuir de adsorção de Cu^{2+} para o carvão ativado (CAP).

ANEXO C-2



Figuras C-2.1 – Isotermas linearizadas de Freundlich e Langmuir do Ni^{+2} para o adsorvente e catalisador exaurido (CAT).

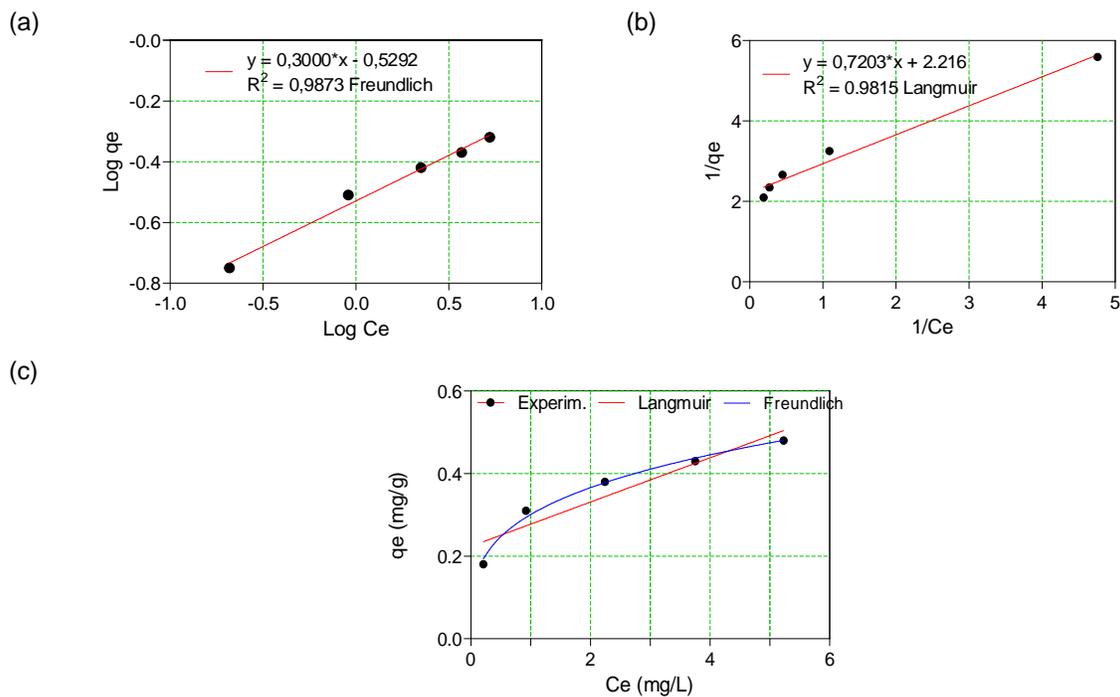


Figura C-2.2 – Isotermas linearizadas de Freundlich e Langmuir do Ni^{+2} para o adsorvente CAP-117.

ANEXO C-3

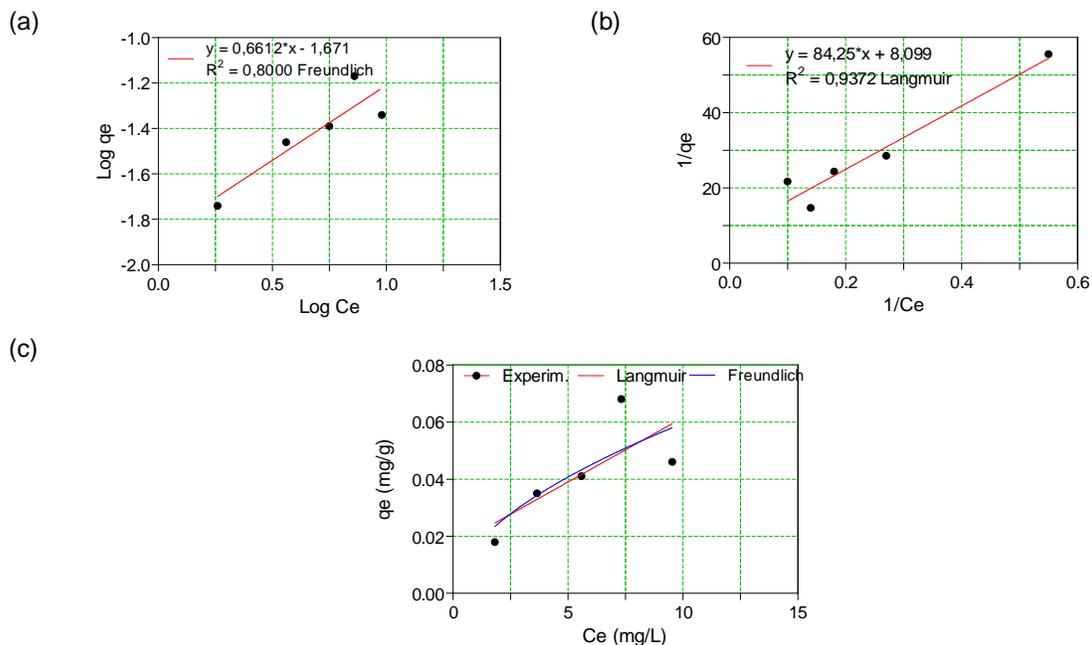


Figura C-3.1 – Isotermas linearizadas de Freundlich e Langmuir do Cd^{+2} para o catalisador exaurido (CAT).

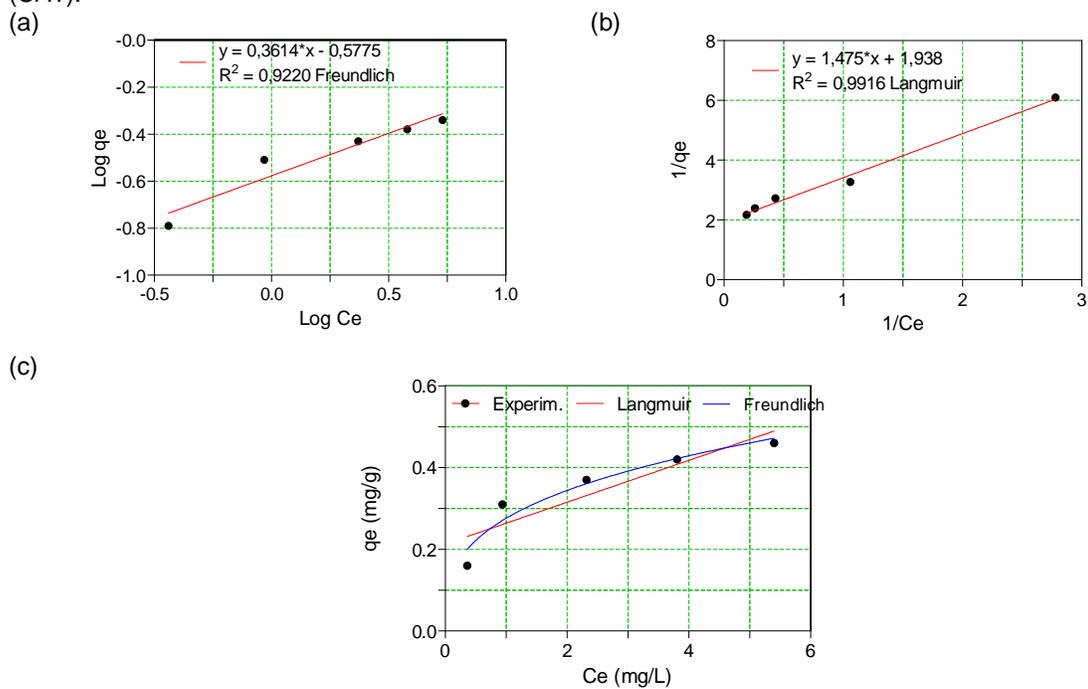


Figura C-3.2 – Isotermas linearizadas de Freundlich e Langmuir do Cd^{+2} para o adsorvente CAP-117.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)