



Mestrado em Engenharia Ambiental

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental

Dissertação

O uso do carvão ativado produzido a partir da casca da *Moringa oleifera*,
como adsorvente na remoção de metais pesados presentes na água

Autor: Marcopaulo Wanderley Nogueira

Ouro Preto, MG

2010

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

Universidade Federal de Ouro Preto
Programa de Pós-Graduação Engenharia Ambiental
Mestrado em Engenharia Ambiental

Marcopaulo Wanderley Nogueira

O uso do carvão ativado produzido a partir da casca da *Moringa oleifera*,
como adsorvente na remoção de metais pesados presentes na água

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título: Mestre em Engenharia Ambiental – Área de Concentração: Saneamento Ambiental

Orientador: Prof. Dr. José Fernando de Paiva

Co orientador: Profa. Dra. Claudia Dumans Guedes

Ouro Preto, MG

2010

Dedicatória

Aos meus pais, à Fernanda, à minha família e todos aqueles que me ajudaram.

Agradecimentos

Agradeço:

Aos meus pais, principais responsáveis por esta vitória

À Fernanda pelo companheirismo e amor

Aos irmãos Ludmila e Claudio

Ao orientador José Fernando

À Claudia Dumans

Aos amigos que conheci dentro do mestrado e toda a turma da química (Carlúcio, Bruno, Betânia, Juber, Cristiane).

Ao laboratório de geoquímica (LGQA) e todos que ali dentro eu conheci (Adriana, Celso, Juliana, Louise, Léo, Silvia)

Ao laboratório Microlab – DEGEO/DEMIM pelas análises de MEV e EDS (Leonardo e Laís)

Aos amigos da República Tróia.

Sumário

| | |
|--|-----|
| Lista de Figuras..... | vii |
| Lista de Tabelas | ix |
| Lista de Abreviações e Símbolos | x |
| Resumo..... | xi |
| Abstract | xii |
| 1. Introdução..... | 1 |
| 1.1. A presença de metais pesados (elementos – traço) na água..... | 1 |
| 1.1.1. O chumbo | 2 |
| 1.1.2. O Zinco..... | 3 |
| 2. Objetivos | 5 |
| 2.1. Objetivo Geral | 5 |
| 2.1. Objetivos específicos..... | 5 |
| 3. Revisão Bibliográfica | 6 |
| 3.1. A <i>Moringa oleifera</i> | 6 |
| 3.2. Adsorção..... | 7 |
| 3.3. A importância do pH para os efeitos de concentração dos metais dissolvidos e na adsorção..... | 8 |
| 3.4. O ponto de carga zero (PCZ) | 9 |
| 3.5. Isotermas de adsorção | 9 |
| 3.5.1. Isoterma de Langmuir | 11 |
| 3.5.2. Isoterma de Freundlich | 13 |
| 3.5.3. Isoterma de BET | 13 |
| 3.6. Formas de condução dos ensaios de adsorção..... | 15 |
| 3.6.1. Adsorção em batelada | 15 |
| 3.6.2. Adsorção em leito fixo..... | 15 |
| 3.7. Carvões ativados | 19 |
| 3.7.1. A química de superfície do carvão | 20 |
| 3.7.2. Produção de carvão ativado..... | 21 |
| 3.8. Voltametria e Polarografia | 23 |
| 3.8.1. Técnicas de Pulso | 25 |
| 4. Materiais e Métodos | 27 |
| 4.2. Preparo dos adsorventes | 27 |

| | | |
|--------|---|----|
| 4.2.1. | Preparo da biomassa para produção de carvão..... | 27 |
| 4.2.2. | Produção do carvão ativado por vapor de água em uma única etapa | 27 |
| 4.2.3. | Produção do Carvão ativado por CO ₂ em única etapa..... | 28 |
| 4.2.4. | Tratamento dos adsorventes pós – produção | 29 |
| 4.3. | Caracterização dos Adsorventes | 29 |
| 4.3.1. | Análise granulométrica | 29 |
| 4.3.2. | Ponto de Carga Zero (PCZ) | 30 |
| 4.3.3. | Microscopia eletrônica de varredura/EDS | 30 |
| 4.3.4. | Análise por BET..... | 31 |
| 4.3.5. | Espectroscopia de Infravermelho | 31 |
| 4.4. | Soluções | 31 |
| 4.5. | Influência do pH na concentração das espécies metálicas dissolvidas..... | 32 |
| 4.5.1. | Zinco | 32 |
| 4.5.2. | Chumbo | 32 |
| 4.6. | Estudos de adsorção em regime de batelada | 33 |
| 4.6.1. | Tempo de equilíbrio em solução de Zinco | 33 |
| 4.6.2. | Tempo de equilíbrio em solução de Chumbo | 33 |
| 4.6.3. | Influência do pH na adsorção de Zn e Pb..... | 33 |
| 4.6.4. | Influência da massa de adsorvente na adsorção. | 34 |
| 4.6.5. | Estudo de Isotermas de Adsorção..... | 34 |
| 4.7. | Adsorção em coluna de Leito fixo | 35 |
| 5. | Resultados | 37 |
| 5.2. | Caracterização dos adsorventes..... | 37 |
| 5.2.1. | Análise granulométrica | 37 |
| 5.2.2. | Estudos de PCZ dos carvões | 39 |
| 5.2.3. | Estudos por MEV/EDS | 40 |
| 5.2.4. | Estudos através dos ensaios BET..... | 43 |
| 5.1.5. | Espectrometria de infravermelho (FTIR)..... | 44 |
| 5.3. | Influência do pH na concentração de espécies metálicas solúveis..... | 46 |
| 5.3.1. | Estudo da Influência do pH na concentração de espécies de Zn solúveis. | 46 |
| 5.3.2. | Estudo da Influência do pH na concentração de espécies de Pb solúveis. | 47 |
| 5.4. | Estudos de adsorção | 48 |
| 5.4.1. | Tempo de equilíbrio da adsorção em solução de Zinco e de Chumbo | 48 |
| 5.4.2. | Influência do pH na adsorção de Zn e Pb | 50 |

| | |
|---|----|
| 5.4.3. Influência da massa de adsorvente na adsorção..... | 53 |
| 5.5. Estudo de Isotermas de Adsorção..... | 54 |
| 5.5.1. Isotermas de Adsorção para o carvão Synth..... | 55 |
| 5.5.2. Isotermas de adsorção para o carvão 750/H ₂ O/10..... | 59 |
| 5.5.3. Isotermas de adsorção para o carvão 950/CO ₂ /30..... | 61 |
| 5.6. Estudo de Adsorção em coluna de Leito Fixo..... | 65 |
| 5.7. Projeto para coluna de leito fixo em escala industrial..... | 67 |
| 6. Conclusões e Sugestões..... | 72 |
| 7. Referências Bibliográficas..... | 74 |
| 8. Anexos..... | 83 |

Lista de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 3-1: Sementes da Moringa oleifera. | 7 |
| Figura 3-2: Modelos de isotermas de Brunauer. $P/P_s = P/P_0 =$ pressão relativa, Moles adsorvidos = [mol/g de adsorvente]. | 10 |
| Figura 3-3: Representação da curva de Trespasse. | 16 |
| Figura 3-4: Grupos superficiais formados por oxigênio. | 20 |
| Figura 3-5 – Célula eletrolítica contendo os eletrodos: (EGM: de trabalho, Auxiliar, de referência). | 24 |
| Figura 3-6 – Esquema da aplicação de potencial em função do tempo em polarografia de pulso diferencial. (a): Sinal de excitação (pulso sobre varredura em forma de escada) para instrumentos digitais. (b): Sinal de excitação sobre varredura linear para instrumento analógico. | 26 |
| Figura 3-7 - Voltamograma típico de polarografia de pulso diferencial. Fonte: Modificado e adaptado de (Neeb, 1989). | 26 |
| Figura 4-1 - Esquema de produção do carvão ativado por H ₂ O a 750°C. | 28 |
| Figura 4-2 - Esquema de produção do carvão ativado por CO ₂ a 950°C. | 29 |
| Figura 4-3: Esquema de funcionamento da coluna de leito fixo. | 36 |
| Figura 4-4: Coluna de leito fixo construída com 750/H ₂ O/10. | 36 |
| Figura 5-1: Imagem de MEV das diferentes granulometrias: (a); 950/CO ₂ /30gv, (b); 950/CO ₂ /30<200, (c); 750/H ₂ O/10gv, (d); 750/H ₂ O/10<200. | 37 |
| Figura 5-2: Porcentagem de carvão da Moringa retido em cada malha. | 38 |
| Figura 5-3: Determinação do PCZ do carvão Synth nos diferentes valores de pH iniciais. | 39 |
| Figura 5-4: Determinação do PCZ do carvão 950/CO ₂ /30<200 nos diferentes valores de pH iniciais. | 39 |
| Figura 5-5: Determinação do PCZ do carvão 750/H ₂ O/10<200 nos diferentes valores de pH iniciais. | 40 |
| Figura 5-6: Espectro do EDS para o carvão 950/CO ₂ /30<200. | 41 |
| Figura 5-7: Espectro do EDS para o carvão 950/CO ₂ /30gv. | 41 |
| Figura 5-8: Espectro do EDS para o carvão 750/H ₂ O/10<200. | 41 |
| Figura 5-9: Espectro do EDS para o carvão 750/H ₂ O/10gv. | 41 |
| Figura 5-10: Microscopia Eletronica de Varredura; (a ₁ ,b ₁ ,c ₁) carvão 950/CO ₂ /30gv em aumentos crescentes, (a ₂ ,b ₂ ,c ₂) carvão 750/H ₂ O/10gv em aumentos crescentes. | 42 |
| Figura 5-11: Espectro de absorção dos adsorventes na região do Infravermelho em comprimentos de onda entre 4000 e 400cm ⁻¹ | 45 |
| Figura 5-12: Influência do pH na concentração de espécies solúveis de Zn em água destilada. | 46 |
| Figura 5-13: Influência do pH na concentração de espécies solúveis de Pb em água destilada. | 47 |
| Figura 5-14: Determinação do tempo para atingir-se o equilíbrio de adsorção de Zn para os diferentes carvões. | 48 |
| Figura 5-15: Determinação do tempo para atingir-se o equilíbrio de adsorção de Pb para os diferentes carvões. | 50 |
| Figura 5-16: Influência do pH no processo de adsorção de Zn nos para os carvões utilizados. | 51 |
| Figura 5-17: Influência do pH no processo de adsorção de Pb para os adsorventes utilizados. | 52 |

| | |
|---|----|
| Figura 5-18: Eficiência da remoção de Pb em função da concentração dos materiais adsorventes. | 53 |
| Figura 5-19: Eficiência da remoção de Zn em função da concentração dos materiais adsorventes. | 54 |
| Figura 5-20: Modelo de Freundlich aplicado à adsorção de Pb usando o carvão Synth. | 56 |
| Figura 5-21: Adsorção de Pb usando Synth e modelos traçados a partir das equações de Langmuir e Freundlich. | 56 |
| Figura 5-22: Modelo de Langmuir aplicado aos dados de adsorção de Zn usando o carvão Synth. | 57 |
| Figura 5-23: Adsorção de Zn usando Synth e curvas traçadas a partir dos parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich. | 58 |
| Figura 5-24: Adsorção de Zn usando Synth e modelo traçado a partir da equação de Langmuir. | 58 |
| Figura 5-25: Adsorção de Pb usando o carvão 750/H2O/10 e curva traçada a partir da equação de Langmuir..... | 60 |
| Figura 5-26: Adsorção de Zn usando o carvão 750/H2O/10 e a curva traçada a partir da equação de Langmuir..... | 60 |
| Figura 5-27: Modelo de Langmuir linearizado aplicado para adsorção de Zn e Pb no caso do carvão 750H2O/10..... | 61 |
| Figura 5-28: Dados do experimento de adsorção de Pb usando 950/CO2/30 e modelos de Langmuir e Freundlich..... | 62 |
| Figura 5-29: Isoterma segundo o modelo de Freundlich para os dados de adsorção de Pb sobre o carvão 950/CO2/30. | 63 |
| Figura 5-30: Dados do experimento de adsorção de zinco usando o carvão 950/CO2/30. | 64 |
| Figura 5-31: Curva de Trespasse e de pH para a coluna de leito fixo usando o carvão 750/H2O/10 referente à remoção de Pb ²⁺ | 66 |
| Figura 5-32: Curva ln[(Co/C)-1] versus Volume para aplicação do modelo de Thomas na adsorção de Pb ²⁺ sobre o carvão 750/H2O/10..... | 68 |
| Figura 5-33: Ilustração de uma coluna para tratar 250m ³ efluente industrial com vazão de 50m ³ dia ⁻¹ | 71 |

Lista de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 3-1: Comparação entre quimiossorção e fisiossorção. | 8 |
| Tabela 3-2: Fator de Separação e o tipo de isoterma..... | 12 |
| Tabela 5-1: Área superficial dos adsorventes..... | 43 |
| Tabela 5-2: Discriminação da estrutura de poros dos carvões de casca de semente de Moringa oleífera | 44 |
| Tabela 5-3: Dados obtidos das isotermas de adsorção usando o adsorvente Synth. | 55 |
| Tabela 5-4: Dados obtidos e modelos de isotermas de adsorção usando o adsorvente 750/H ₂ O/10. | 59 |
| Tabela 5-5: Dados obtidos das isotermas de adsorção usando-se o adsorvente 950/CO ₂ /30..... | 62 |
| Tabela 5-6: Área superficial de cada adsorvente e capacidade máxima de adsorção para solução de Pb e Zn..... | 64 |
| Tabela 5-7: Dados da curva de trespasse da Coluna de Leito fixo usando carvão 750/H ₂ O/10 e solução de Pb ²⁺ | 67 |
| Tabela 5-8: Modelo de Thomas aplicado aos resultados da Coluna de Leito fixo..... | 68 |
| Tabela 5-9: Massa de carvão 750/H ₂ O/10 necessária para tratar a vazão da indústria em diferentes concentrações do efluente de Pb..... | 69 |
| Tabela 8-1: Etapas de produção do carvão 750/H ₂ O/10..... | 83 |
| Tabela 8-2: Etapas de produção do carvão 950/CO ₂ /30..... | 83 |
| Tabela 8-3: Comparação dos dados do peneiramento para o carvão da <i>Moringa oleifera</i> em granulometria retirada do reator. | 84 |
| Tabela 8-4 : Resultados da variação do pH da solução de Zn e a concentração de espécies dissolvidas na solução. | 84 |
| Tabela 8-5: Resultados da variação do pH da solução de Pb e a concentração de espécies dissolvidas na solução. | 85 |
| Tabela 8-6: Resultados da influencia do pH na adsorção de espécies solúveis de Pb nos adsorventes em estudo. | 85 |
| Tabela 8-7: Taxa de remoção de Chumbo em função da relação massa/volume..... | 85 |
| Tabela 8-8: Taxa de remoção de Zinco em função da relação massa/volume. | 86 |
| Tabela 8-9: Dados brutos dos ensaios de isotermas de adsorção | 87 |
| Tabela 8-10: Resultado das colunas de leito fixo. | 87 |
| Tabela 8-11: Dados da coluna de leito fixo usados para linearização do Modelo de Thomas | 88 |

Lista de Abreviações e Símbolos

- **750/H₂O/10<200**: Carvão ativado da Moringa em única etapa na temperatura 750°C usando H₂O por 10 minutos na temperatura de ativação, em granulometria menor do que 200 mesh.
- **750/H₂O/10gv**: Carvão ativado da Moringa em única etapa na temperatura 750°C usando H₂O por 10 minutos após chegara à temperatura de ativação sem controle granulométrico.
- **VMP**: Valor Maximo Permitido
- **rpm**: rotações por minuto
- **PCZ**: Ponto de Carga Zero
- **BET**: Brunauer, Emmelett e Teller
- **P/P₀**: Pressão relativa
- **V_{eluido}**: Volume da solução contendo analito que passou pela coluna de leito fixo.
- **M_{total}**: Massa total de analito que passou na coluna até o momento de trespasse.
- **Q: Vazão**
- **Q_{total}**: Massa total de analito adsorvido pela coluna de leito fixo (mg).
- **Q_{eq}**: Valor Maximo de adsorção do analito por quantidade de adsorvente na carvão na coluna de leito fixo (mg g⁻¹).
- **950/CO₂/30<200**: Carvão ativado da Moringa em única etapa na temperatura de 950°C usando CO₂ por 30 minutos em granulometria menor do que 200mesh.
- **950/CO₂/30gv**: Carvão ativado da Moringa em única etapa na temperatura de 950°C usando CO₂ por 30 minutos sem controle granulométrico (tal qual obtem-se no reator)
- **DAP**: Diâmetro altura do peito (valor de 1,3m em relação a altura do solo).
- **EGM: Eletrodo gotejante de Mercúrio**

Resumo

A necessidade de atender os padrões de qualidade da água de acordo com a legislação ambiental tanto para o consumo humano quanto para o lançamento de efluentes levam a busca de soluções de baixo custo e eficientes para que seja viável o avanço do saneamento ambiental. O carvão ativado produzido a partir das cascas da semente da *Moringa oleifera* tem sido estudado e apontado como solução alternativa para remoção de poluentes em regiões tropicais onde a planta está inserida.

O trabalho é uma avaliação do potencial de adsorção de metais pesados em soluções de chumbo e zinco (Pb e Zn) de dois carvões produzidos da *Moringa* (950/CO₂/30 e 750/H₂O/10). O trabalho envolve desde a produção destes carvões e algumas caracterizações até ensaios de adsorção em batelada e coluna de leito fixo. Para comparação dos resultados também usou um carvão comercial da marca Synth. Os carvões da *Moringa oleifera* obtiveram resultados de área superficial de 476,4 m².g⁻¹ para 750/H₂O/10, 84,2 m².g⁻¹ para 950/CO₂/30 e 639,5 m².g⁻¹ para o Synth. Apesar da área superficial mais baixa todos os carvões da *Moringa* apresentaram bons resultados para adsorção dos metais. A capacidade máxima de adsorção (Q_{max}) de Pb para os carvões foi de 136 mg.g⁻¹ para 750/H₂O/10, 15,22 mg.g⁻¹ para 950/CO₂/30 e 4,32 mg.g⁻¹. A melhor adsorção de Zn também ficou para o carvão 750/H₂O/10 com Q_{max} de 81,3 mg.g⁻¹ enquanto que o carvão Synth ficou com 4,68 mg.g⁻¹. No trabalho ficou claro que a capacidade de adsorção dos metais pesados não está ligada à área superficial e possivelmente relacionado aos grupos superficiais. A coluna de leito fixo em escala laboratorial teve boa capacidade máxima de adsorção 87,41 mg.g⁻¹ o que pode ser de valia para o tratamento de água em comunidades que cultivam a *Moringa*.

Abstract

The need to meet the standards of water quality in accordance with environmental legislation for both, human consumption and industrial discharge, to lead the search for solutions of low cost and efficient to be viable the advancement of environmental sanitation. The activated carbon produced from the husks of the *Moringa oleifera* seed has been extensively studied and described as an alternative to removal of pollutants in tropical regions where the plant is inserted.

This present work is an evaluation of the potential for adsorption of heavy metals in solutions of lead and zinc (Pb and Zn) from two coals produced from Moringa (950/CO₂/30 e 750/H₂O/10). This work ranges from the production of coal and some characterizations until adsorption experiments in batch and fixed bed column. To compare the results also used a coal trademark Synth. The coals of *Moringa oleifera* results obtained surface area of 476,40 m².g⁻¹ for 750/H₂O/10, 84,20 m².g⁻¹ for 950/CO₂/30 and 639,50 m².g⁻¹ for Synth. Despite of the lower surface area to the carbons from Moringa all of them showed good results for adsorption of metals. The maximum adsorption capacity (Q_{max}) of Pb for coal was 136 mg g⁻¹ for 750/H₂O/10, 15,22 mg.g⁻¹ for 950/CO₂/30 and 4,32 mg.g⁻¹ for Synth. The best adsorption of Zn was for the coal 750/H₂O/10 Q_{max} of 81,50 mg.g⁻¹ while the coal stayed Synth with 4,68 mg.g⁻¹. At work it became clear that the adsorption capacity of heavy metals is not connected to area superficial and possibly related to surface groups. The fixed bed column on a laboratory scale had good adsorption capacity of 87,41mg.g⁻¹ which can be useful for the treatment of water in communities that cultivate Moringa.

1. Introdução

A água é um elemento essencial para toda a vida do planeta. Constitui cerca de 60% do peso do homem e em alguns animais aquáticos está próximo de 98% do peso. Ela possui também, propriedades de solvente e capacidade de transportar partículas incorporando elementos que caracterizam a qualidade desta (von Sperling, 2005).

A água possui usos múltiplos sendo indispensável para as atividades do homem como, por exemplo: o abastecimento público, a irrigação, a produção industrial e mesmo preservação dos recursos naturais.

As atividades humanas modernas provocam mudanças no meio ambiente. Algumas dessas mudanças são devido à poluição que levam à degradação da qualidade ambiental. Os problemas ambientais podem prejudicar a saúde humana e o desenvolvimento sócio- econômico.

A poluição é qualquer alteração química, física e biológica capaz de interferir no ciclo biológico natural e conseqüentemente na composição da flora e fauna. Os contaminantes podem ser bioacumulativos, persistentes e extremamente tóxicos aos seres vivos podendo causar danos irreversíveis à saúde humana (Nóbrega *et al*, 2009).

Atualmente a preocupação ambiental aumentou obrigando a formulação de leis que regulamentem os níveis de poluentes no meio ambiente e da proposta de novas tecnologias para diminuição da poluição e seus efeitos.

No Brasil a lei 6938 (1981), que dispõe sobre a política nacional do meio ambiente, tem descrito em seu 2º artigo que deverá haver: a preservação, melhoria e recuperação da qualidade ambiental propícia visando assegurar no país, condições ao desenvolvimento sócio-econômico, aos interesses da segurança nacional e à proteção da dignidade da vida humana. Também é previsto no inciso VI, deste artigo, sobre a importância do incentivo de pesquisas de tecnologias voltadas à proteção ambiental.

1.1. A presença de metais pesados (elementos – traço) na água

O metal pesado é um termo usado para definir elementos metálicos de alta densidade relativa. O termo metal pesado ainda não é bem definido, mas pode ser considerado como um grupo de metais e metalóides com densidades acima de 4g cm^{-3}

ou 5 vezes mais alta que a densidade da água. Os metais pesados incluem: o chumbo, cádmio, zinco, arsênio, prata, cromo, cobre e ferro (Duruibe *et al*, 2007).

Diversas atividades produtivas modernas geram efluentes contendo contaminantes inorgânicos (elementos – traço), como a galvanoplastia, os curtumes, atividade mineradora, metalúrgica, petroquímica, fabricação de fertilizantes, tintas, corantes e baterias (KARNITZ Jr, 2007). Dessa forma a concentração de metais - traço tem aumentado em áreas populosas e desenvolvidas industrialmente o que pode aumentar a as chances dessas substâncias se incorporarem à cadeia alimentar (Golin & Pawlowski, 2009).

Para o controle da poluição dos recursos hídricos no Brasil, foi publicada pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente a RESOLUÇÃO CONAMA 357, de 17 de março de 2005 que faz o enquadramento dos corpos da água e estabelece também, condições e padrões de lançamentos de efluentes nos mesmos (MMA, 2005). Em 2008 foi realizada uma revisão de alguns parâmetros de lançamentos de metais pesados desta RESOLUÇÃO gerando a denominada RESOLUÇÃO CONAMA 397.

A partir da data de 25 de março de 2004 passou a vigorar a Portaria 518 (M S, 2004). Esta Portaria determina que o controle da qualidade da água seja de responsabilidade dos fornecedores e a vigilância do controle de qualidade das águas é responsabilidade das autoridades sanitárias das diversas instâncias do governo(M S , 2004). A Portaria 518 dispõe sobre os padrões de potabilidade da água que são mais restritivas do que a descrita anteriormente RESOLUÇÃO CONAMA 357 .

1.1.1. O chumbo

O Chumbo é um elemento químico metal de número atômico 82 e massa 297,2. Trata-se um elemento considerado poluente prioritário pela *U. S. Enviromental Protection Agency* (USEPA) (Golin e Pawlowski, 2009).

O Pb pode ocorrer na natureza em diferentes estados de oxidação(0, +2 e +4), sendo que o mais comum é o +2. O Pb_3O_4 e PbO_2 são comuns em ambientes oxidantes. O PbO_2 é altamente insolúvel e plumbatos são formados em soluções básicas (Oliveira, 2008).

Segundo Oliveira (2008) as espécies em estado de oxidação +2 tem sido objeto de muitos trabalhos envolvendo um grande número de técnicas. Existem sete espécies $PbOH^+$, $Pb(OH)_2$, $Pb(OH)_3^-$, Pb_2OH^{3+} , $Pb_3(OH)_4^{2+}$, $Pb_4(OH)_4^{4+}$, $Pb_6(OH)_8^{4+}$, PbO e Pb^{2+}

não complexado. As indústrias de baterias contribuem para parte da contaminação ambiental por Pb.

O metal é considerado um contaminante ambiental porque é tóxico ao homem e aos animais, e não possui função fisiológica conhecida. Ele pode entrar facilmente no organismo por inalação ou ingestão e uma vez absorvido pode ser encontrado em todos os tecidos. Cerca de 90% do chumbo corpóreo se armazena nos ossos e aproximadamente 5% se situa no plasma, que representa a fração biologicamente ativa do chumbo, capaz de atravessar membranas celulares e causar seus efeitos tóxicos (Moreira e Moreira, 2004).

No organismo ele é complexado por macromoléculas e se distribui entre o sangue, tecidos moles (rins, medula óssea, fígado e cérebro) e tecidos mineralizados (ossos e dentes). Durante a fase adulta o chumbo continua a acumular-se nos ossos e na aorta e se estabiliza nos tecidos moles, podendo até decrescer com o avanço da idade. Os tempos de meia vida do metal são de: 36 dias no sangue, 40 dias nos tecidos moles e 27 anos para os ossos (Moreira e Neves, 2008).

As pesquisas têm apontado evidências de disfunções neuropsicológicas causadas pela exposição ao chumbo, que incluem déficit de atenção, memória, inteligência, aprendizagem, comportamento psicomotor e efeitos neuroendócrinos, sendo que o último ocorre em casos onde o metal no organismo ultrapassa o tolerável (10µg/dl de sangue). No entanto alguns autores sugerem que mesmo as taxas mais baixas de plumbemia apresentam os riscos descritos anteriormente (Gahyva *et al*, 2008).

As crianças apresentam elevado risco à exposição ao chumbo, sendo especialmente suscetíveis aos seus efeitos tóxicos devido aos maiores níveis de absorção desse metal pesado, quando comparado aos adultos (Padula *et al*, 2006). Isto ocorre porque as taxas de excreção na criança e no adulto são diferentes sendo que crianças com até dois anos de idade retêm 34% da quantidade total de Pb absorvido, ao passo que a retenção é apenas 1% nos adultos (Moreira e Neves, 2008).

1.1.2. O Zinco

O Zinco é um elemento comum em águas naturais sendo encontrado em diversas formas químicas desde íons hidratados até complexos com compostos orgânicos e inorgânicos (Pereira, 2008). As indústrias de galvanoplastia trabalham com o

acabamento de superfícies e deposição de metais, o que gera efluentes com altas concentrações de elementos – traço sendo que um deles é o Zn (Pereira *et al*, 2009).

Conforme Francischetti (2004) o Zn é um elemento traço essencial, componente de várias enzimas do organismo humano, e presente também na formação e função de membranas biológicas além de participar da síntese de proteínas.

O metal está contido em diversas proteínas e enzimas que participam do metabolismo de outras proteínas, carboidratos, lipídios e ácidos nucléicos. O Zn pode ter função catalítica ou estrutural em cerca de 300 enzimas da qual participa. Ele também está envolvido na estabilização de estruturas de membranas e componentes celulares, na divisão celular, na transcrição gênica, em processos fisiológicos como crescimento e desenvolvimento, e no sistema imunológico (Mafra e Cozzolino, 2004).

O Zn age como importante agente antioxidante e foi evidenciado em estudos *in vivo*, os quais demonstram que a deficiência deste elemento causa lesões oxidativas relacionadas à reação de espécies reativas de oxigênio em animais e humanos. Atletas geralmente possuem ingestão de zinco insuficiente para compensar as perdas pelo suor e urina para atender o metabolismo, podendo assim ter lesões musculares. O papel do zinco como antioxidante ainda não foi elucidado, mas as evidências indicam a ação deste mineral envolvendo vários mecanismos (Koury e Donangelo, 2003).

A ingestão recomendada de Zinco para população sadia é de 8mg/dia para mulheres e 11mg/dia para homens (Mafra e Cozzolino, 2004). No entanto ainda não existe recomendações específicas para atletas e o que se sabe na literatura é que a suplementação de Zn tem sido associada com maior força e resistência muscular, no entanto a suplementação excessiva, 50mg/dia, é suficiente para inibir a absorção de cobre e 160mg/dia é associada a uma diminuição da produção de HDL (lipoproteína plasmática de alta densidade) (Koury e Donangelo, 2003).

O Zn é o segundo íon conhecido como metal pesado mais abundante no corpo humano, depois do ferro. Ele é classificado como microelemento essencial. A contaminação pelo zinco causa impactos na saúde que se manifestam por sintomas como paladar adocicado, secura na garganta, tosse, fraqueza, dor generalizada, arrepios, náuseas, diarreias. No entanto grande parte dos efeitos tóxicos do Zn ocorre quando combinado com outros metais pesados (Sapelli, 2006).

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

Estudar a adsorção de metais pesados no carvão ativado produzido a partir de biomassa (cascas das sementes) da *Moringa oleifera* com o objetivo de contribuir para a melhoria das técnicas de tratamento de água.

2.1. Objetivos específicos

Pretende-se estudar o carvão ativado produzido a partir da casca da semente de *Moringa oleifera*, por ativação física com vapor de água ou dióxido de carbono, como substrato na adsorção de íons de metais - traço, a saber, Pb e Zn.

Comparar as características adsorptivas dos novos carvões com a de um carvão comercial já disponível, no que se refere aos metais mencionados.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. A *Moringa oleifera*

A *Moringa oleifera* é uma árvore originária do sul da Ásia (na região das montanhas do Himalaia) pertencente à família Moringaceae, é composta apenas pelo gênero *Moringa* com quatorze espécies conhecida (Paterniani *et al*, 2009). Esta árvore está distribuída do nordeste do Paquistão ao norte da Índia. Ela cresce em solos pobres e em regiões mais secas, e pode chegar a 15 metros de altura com o tronco variando de 20 a 40cm de DAP (diâmetro na altura do peito 1,3m de altura do solo). A *Moringa* já foi introduzida em várias regiões da terra como: Afeganistão, Bangladesh, Sri Lanka, Ilhas do Caribe, México, Peru, Paraguai, e Brasil (Ferreira *et al*, 2008).

Recentemente foram realizados estudos sobre o uso da semente da *Moringa* na etapa de sedimentação ou filtração no tratamento de água. O custo é mais baixo do que o tratamento químico convencional chegando a remover médias da turbidez e da cor aparente, de 90 a 96% em processos de sedimentação simples e filtração lenta, respectivamente (Paterniani *et al*, 2009).

Outros trabalhos também foram direcionados para o tratamento de águas residuárias tal como o trabalho de Matos *et al* (2007) em que ao utilizar o extrato aquoso da semente da *Moringa* para coagulação e sedimentação, conseguiu excelentes remoções de sólidos em suspensão (SS) no tratamento da água residuária da despolpa de frutos do cafeeiro com pH 4,27.

Todos os estudos com sementes da *Moringa oleifera* tem mostrado bons resultados para o tratamento de água. Além disso, a moringa é um produto que envolve baixo custo e pode ser produzido em regiões do Brasil como o semi-árido no nordeste brasileiro onde estão 56% dos municípios (no total de 65 municípios) sem serviço de abastecimento de água no Brasil até o ano de 2000 (IBGE, 2000).

As cascas da semente da *Moringa oleifera* são descartadas no preparo do extrato de semente, tornando-se, portanto um subproduto. Estudos mostraram que este subproduto é matéria prima interessante para a produção de um carvão ativado com altas áreas superficiais ($732\text{m}^2\text{g}^{-1}$) e volume de microporos de $0,57\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ (Pollard *et al*, 1995).

O carvão produzido das cascas de semente da *Moringa* na figura 3.1 pode ser uma boa solução alternativa em estações de tratamento de água (ETA) nas regiões mais

carentes onde a planta esteja disponível ou, até mesmo, para estações de tratamento de efluentes industriais para diminuição de custos (Warhurst *et al*, 1997b).



Figura 3-1: Sementes da Moringa oleifera.

3.2. Adsorção

Adsorção é um processo de interface onde moléculas de uma fase fluida chamada adsorbato (gás ou líquido) aderem a uma superfície sólida (adsorvente). Esta atração tem sua origem relacionada ao desequilíbrio das forças superficiais que existem no adsorvente que formam um campo de força ao redor da superfície e conseqüentemente atraem as moléculas de adsorbatos (SCHWANKE, 2003). A adsorção pode acontecer de duas formas descritas na tabela 3.1: adsorção química ou adsorção física (Nunes, 2008).

A adsorção química ou quimiossorção foi denominada desta forma porque ocorre efetiva troca de elétrons entre adsorvente e adsorbato. Isto faz com que o adsorbato se ligue mais fortemente à superfície do sólido através de interações fortes e irreversíveis (ligações iônicas ou covalentes polares). Geralmente as moléculas são atraídas para sítios ativos da superfície e costumam envolver uma única camada (Melo, 2009).

A adsorção física (fisiossorção) ocorre entre a superfície sólida do adsorvente e as moléculas de adsorbato com interações fracas do tipo van der Waals. O processo pode ser revertido (Melo, 2009).

Tabela 3-1: Comparação entre quimiossorção e fisiossorção.

| Adsorção Química | Adsorção Física |
|--|--|
| Ligações iônicas ou covalentes polares. | Forças de van der Waals. |
| Calor de adsorção superior a 20KJ/mol. | Calor de adsorção inferior a 20KJ/mol. |
| A dessorção ocorre somente aplicando vácuo e aquecendo à temperatura acima da de adsorção. | Ocorre dessorção por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção. |
| Ocorrência instantânea | Ocorre lenta ou rapidamente |
| Ocorre alteração na superfície do adsorvente. | Geralmente não ocorre alteração da superfície ligante. |
| Alta especificidade | Baixa especificidade |
| Adsorção em monocamadas | Pode ocorrer adsorção em multicamadas |

Fonte: Adaptado de: (Teixeira, 2001) e (Melo, 2009)

3.3. A importância do pH para os efeitos de concentração dos metais dissolvidos e na adsorção

Um parâmetro a ser considerado nesses estudos é o pH. O processo de adsorção de metais pesados é muito influenciado pelo pH. Além disso, a eventual variação do mesmo pode dificultar análises de resultados, uma vez que pode haver simultaneamente a ocorrência de processos de hidrólise.

O pH a partir do qual ocorre precipitação de hidróxidos de Cd, de Zn e de Cu são 8,7, 7,0 e 6,1 respectivamente (Fungaro e Silva, 2002). O pH de resíduos ácidos de galvanoplastia podem encontrar-se abaixo de 2, enquanto que os de alcalinos estão próximos de 10, 11 (Pasqualini, 2004). Por exemplo, segundo Pereira (2008), o efluente de galvanoplastia de uma indústria da região metropolitana de Belo Horizonte - MG apresenta pH próximo de 12, após tratamento de precipitação. Frequentemente, ajustes de pH devem ser feitos no resíduo antes dos processos de adsorção, colocando-o em faixas em que o adsorvente é efetivo. Assim, utilizando bagaço de cana modificado superficialmente, verificou-se que para haver adsorção de Zn^{2+} deste efluente, o pH teve que ser previamente ajustado para valores entre 6,0 e 7,0 (Pereira, 2008). Em outro trabalho, mostrou-se que a maior porcentagem de adsorção usando zeólita foi obtida em pH 4,5 para o Cd^{2+} e Cu^{2+} e 5,0 para o Zn^{2+} (Fungaro e Silva, 2002). Outros estudos

indicam que a adsorção de arsênio (V) sobre carvão ativado granular é mais eficiente em pH próximo do neutro, baixa salinidade e altas temperaturas (Di Natale *et al*, 2008).

3.4. O ponto de carga zero (PCZ)

O pH é importante para a adsorção de metais pesados porque determina concentração dos íons H_3O^+ que podem competir com os cátions metálicos a serem adsorvidos. Assim, um pH muito ácido pode ser desfavorável à adsorção desses cátions (Nobrega *et al*, 2009). Por outro lado, o pH pode influenciar também no valor da carga superficial do adsorvente. O Ponto de carga Zero do adsorvente (PCZ) que é o valor de pH no qual carga total de superfície do adsorvente é igual a zero. O conhecimento do PCZ de um determinado adsorvente permite estimar-se se o mesmo tende a tornar-se carregado positivamente ou negativamente quando em solução. O pH da solução pode então controlar este carregamento superficial do adsorvente. Se o pH da solução estiver abaixo do PCZ, o reagente apresentará carregamento superficial positivo, e se o pH estiver acima do PCZ o carregamento será negativo (Nunes, 2008). Adsorventes com alto número de sítios negativos possuem geralmente maior quantidade de grupos hidroxílicos em sua superfície o que os torna bons adsorventes para cátions metálicos.

3.5. Isotermas de adsorção

A Isoterma de adsorção é a curva resultante da correlação de equilíbrio: quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente ($mg\ g^{-1}$) e a concentração de soluto na fase fluida ($mg\ L^{-1}$), numa dada temperatura constante (Pereira, 2008). O equilíbrio de adsorção pode ser monocomponente quando apenas uma adsorbato e um adsorvente sólido à uma dada temperatura e pressão estabelecem a relação de equilíbrio de adsorção. Ou pode ser multicomponente quando dois ou mais adsorbatos podem ocupar a mesma superfície adsorvente, formando isotermas mais complexas (Melo, 2009).

Segundo Mezzari, (2002) as isotermas ajudam a indicar:

1. O modo como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto e se a purificação pode ser obtida.
2. A estimativa da quantidade máxima de adsorção do adsorvente.

3. Informações que ajudam a determinar se o adsorvente é economicamente viável para o tratamento do líquido.

A isoterma mais simples é a de forma linear, podendo ocorrer em baixas concentrações de soluto, onde o comportamento do sistema se aproxima da região da Lei de Henry.

$$Q_e = KC_e$$

(3.1)

O Q_e (quantidade adsorvida/quantidade de adsorvente) é diretamente proporcional a C_e (Quantidade de soluto/ quantidade de solução). A constante de proporcionalidade K é também conhecida como constante de Henry e depende da temperatura. A Lei de Henry corresponde à situação onde não existe competição pelos sítios adsorptivos nem interação entre as moléculas adsorvidas (Schwanke, 2003).

Outros tipos de isotermas de adsorção física podem ser representadas para concentrações mais elevadas como na figura 3-2.

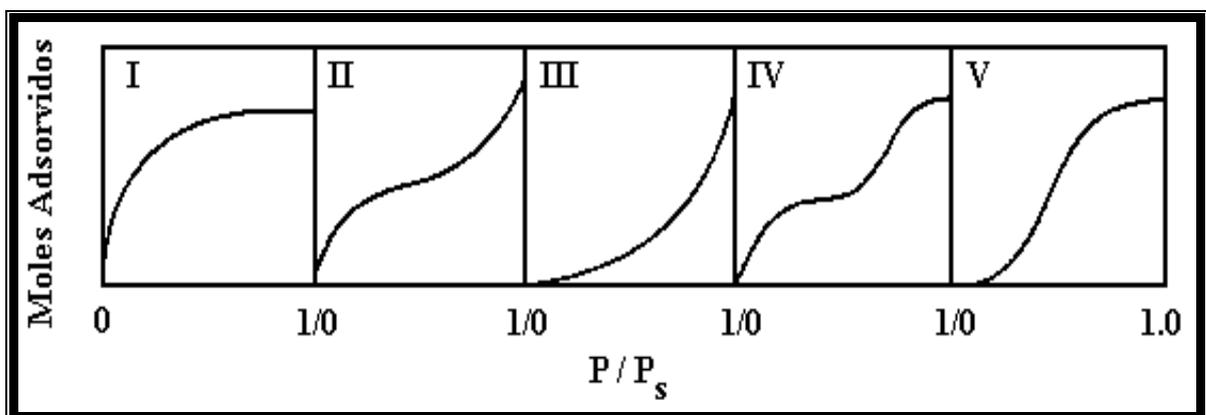


Figura 3-2: Modelos de isotermas de Brunauer. $P/P_s = P/P_0$ = pressão relativa, Moles adsorvidos = [mol/g de adsorvente].

Fonte: Schwanke (2003).

A isoterma do tipo I é muito comum em sólidos microporosos onde o diâmetro dos poros é pouco maior que a molécula de adsorbato. Nestes adsorventes existe limite de saturação devido ao total preenchimento do poro por uma única molécula de adsorbato. As isotermas II e III são de adsorventes que possuem tamanhos de poros muito variados e podem passar de uma adsorção em monocamada para uma adsorção

multicamada (Schwanke, 2003). Já as isotermas do tipo IV indicam presença de poros com diâmetros muito maiores do que a molécula (mesoporos de 2 a 50nm e macroporos >50nm) que formam duas camadas superficiais adsorvidas. As isotermas do tipo V são comuns quando as atrações intermoleculares são muito fortes (Mezzari, 2002).

3.5.1. Isoterma de Langmuir

A isoterma do Tipo I da figura 3.2 se aplica ao modelo de Langmuir. Este modelo foi proposto em 1915 usando a teoria cinética dos gases para deduzir uma equação que se aplica à adsorção em monocamada. A teoria assume que a superfície de um sólido tem sítios de adsorção onde apenas uma molécula de adsorbato pode ocupar cada um deles e a energia de adsorção é constante sobre todos os sítios (Miranda, 2002).

A equação de Langmuir possui a seguinte expressão:

$$Q_e = \frac{Q_{max} K_l C_e}{1 + K_l C_e} \quad (3.2)$$

A mesma pode ser linearizada, resultando com a forma seguinte.

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{K_l Q_{max}} X \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_{max}} \quad (3.3)$$

Onde:

- Q_e : quantidade adsorvida na fase sólida (mg g^{-1} adsorvente).
- Q_{max} : quantidade máxima de adsorbato que o adsorvente é capaz de adsorver (mg g^{-1}).
- C_e : concentração de equilíbrio na fase líquida (mg L^{-1}).
- K_l : constante relacionada à afinidade entre o adsorbato e o adsorvente (L mg^{-1})

A previsão do quanto à adsorção em um sistema é favorecida ou não pode ser feita através de um fator adimensional denominado fator de separação (R_L), chamado

também de parâmetro de equilíbrio, cuja expressão é dada pela equação 3.4 (Nunes, 2008 e Mezzari, 2002).

$$R_L = \frac{1}{1 + KC_0} \quad (3.4)$$

Onde:

- C_0 : concentração inicial da solução (mg L^{-1}).
- K_1 : constante relacionada à afinidade entre o adsorbato e o adsorvente (L mg^{-1}).

A tabela 3.2 mostra valores típicos de R_L e os tipos de isotermas segundo o favorecimento do processo de adsorção.

Tabela 3-2: Fator de Separação e o tipo de isoterma.

| R_L (fator de separação) | Tipo de isoterma |
|----------------------------|------------------|
| $R_L > 1$ | Desfavorável |
| $R_L = 1$ | Linear |
| $R_L = 0$ | Irreversível |
| $0 < R_L < 1$ | Favorável |

Fonte: adaptado de (Mezzari, 2002)

Outro parâmetro muito usado é a Energia livre de Gibbs que indica a espontaneidade do processo de adsorção onde pode ser encontrado usando KI na formula 3.5:

$$\Delta G = -RT \ln(KI) \quad (3.5)$$

- R : constante dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
- T : temperatura do experimento em Kelvin

3.5.2. Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é um modelo que considera a adsorção em multisítios em superfícies heterogêneas (Barros, 2001). A presença de diferentes grupos funcionais é a causa da heterogeneidade na superfície e das várias interações adsorvente – adsorbato (Nunes, 2008).

A equação 3.6 representa a isoterma de Freundlich:

$$Q_e = KC_e^{\frac{1}{n}}$$

(3.6)

Na forma linearizada a expressão resulta na equação 3.7.

$$\ln(Q_e) = \ln(K) + \frac{1}{n} \times \ln(C_e)$$

(3.7)

Onde:

- Q_e : quantidade adsorvida na fase sólida (mg g^{-1}).
- C_e : concentração de equilíbrio na fase líquida (mg L^{-1}).
- K : constante empírica relativa à capacidade de adsorção (números de sítios de adsorção) (L g^{-1}).
- n : constante empírica relativa à intensidade de adsorção (afinidade entre adsorvente e soluto).

3.5.3. Isoterma de BET

A isoterma de BET, estabelecida por Brunauer, Emmett e Teller, deu origem a uma técnica conhecida por BET a qual é amplamente utilizada na determinação de áreas superficiais específicas de materiais porosos, valendo-se para tal do fenômeno da adsorção de gases. O modelo considera a adsorção e dessorção de N_2 gasoso em várias pressões relativas (Vilar *et al*, 2007). O modelo de Langmuir é aplicado a cada camada

de adsorção. Segundo BET apenas a primeira camada de moléculas adsorvidas interage através de forças de adsorção, e como estas forças possuem um campo de atuação muito curto, as demais camadas não estão adsorvidas possuindo propriedades do estado líquido. O calor de adsorção da primeira camada tem um valor específico ΔE_1 enquanto que as outras camadas possuem calores ΔE_L de valores tipicamente de liquefação do adsorvato (Guimarães, 2006).

A equação da isoterma de BET expressa a relação entre o volume de gás adsorvido (v) e a pressão relativa (p/p_0), e está mostrada abaixo.

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{v(1 - \frac{p}{p_0})} = \frac{1}{cv_m} + \frac{(c - 1)}{cv_m} \times \frac{p}{p_0} \quad (3.8)$$

Onde:

- V_m : O volume de gás requerido para formar a monocamada.
- V : volume de gás adsorvido a pressão p .
- p/p_0 : pressão relativa do adsorbato.
- C : Constante relacionada com o calor de adsorção

A área superficial S_{BET} pode ser calculada pela seguinte expressão.

$$S_{Bet} = a_m \frac{V_m}{V_{gás}} N_a \quad (3.9)$$

Onde:

- S_{BET} : área superficial por unidade de massa ($m^2 \cdot g^{-1}$).
- N_a : número de Avogadro.
- $V_{gás}$: volume molar do gás nas CNTP ($2,24 \times 10^{-2} m^3$).
- a_m : área da superfície do sólido para a adsorção de uma molécula de gás ($0,162 nm^2$).

3.6. Formas de condução dos ensaios de adsorção

3.6.1. Adsorção em batelada

Geralmente utilizada em experimentos em laboratório com o intuito de se estabelecer as propriedades adsorptivas gerais do adsorvente. Neste modo, à solução a ser tratada é adicionada uma determinada massa de adsorvente na forma de pó, de maneira a formar uma dispersão. Após um determinado tempo de contato entre as fases, a concentração de adsorbato na solução é medida, e pode-se assim estabelecer a isoterma de adsorção.

3.6.2. Adsorção em leito fixo

Neste caso, o adsorvente é colocado de forma empacotada no interior de um tubo cilíndrico de maneira a constituir uma coluna, e a solução flui através da mesma, permeando o adsorvente.

O fluxo do efluente pelo leito fixo pode ser descendente simplesmente pela ação da gravidade ou ascendente por meio de pressão no líquido (bombeamento). Em colunas de leito fixo é comum a existência de duas ou mais colunas para o momento em que uma das colunas saturar e for preciso regenerar o carvão (Reynolds e Richards, 1996).

A adsorção inicia-se logo que a solução contendo o adsorbato encontra o adsorvente durante o escoamento. Em um escoamento descendente vertical, a parte superior da camada de adsorvente inicia a adsorção e à medida que a solução desce a pela coluna, o adsorbato vai sendo retido pelo adsorvente.

A coluna de leito fixo possui um tempo de trabalho determinado pela capacidade de adsorver um contaminante, de forma que o efluente tratado saia com níveis de contaminantes permitidos pela lei. Este tempo de operação da coluna pode ser definido através da curva de ruptura, também chamada de curva de trespasse (*breakthrough*), a qual relaciona a concentração de adsorbato no efluente tratado e o volume de eluição. A figura 3.3 mostra a representação de uma curva de trespasse. Na saída da coluna o efluente sai livre do poluente (ponto C_1). A camada superior passa a ficar saturada e a zona de adsorção vai se movimentando no sentido de cima para baixo conforme o fluxo da solução continua. O ponto C_2 é determinado quando a metade da coluna do leito esta saturada, no entanto o efluente ainda sai com ausência do poluente. O ponto C_3 ocorre quando a zona de saturação atinge o fundo do leito e o efluente tratado passa a ter

concentração de poluente. O ponto C_4 é quando a coluna já está totalmente saturada e não ocorre mais adsorção e o efluente sai com a mesma concentração do valor inicial C_0 , sendo este chamado de ponto de exaustão (P_E) (Peruzzo, 2003).

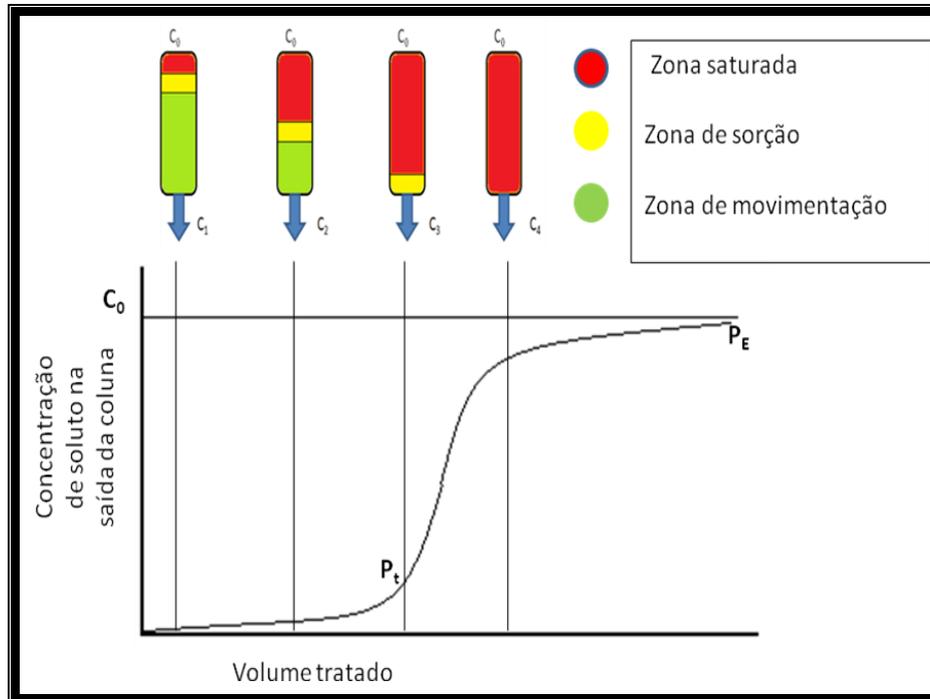


Figura 3-3: Representação da curva de Trespasse.

Fonte: Modificado e adaptado de (Reynold e Richards, 1996)

O ponto desta curva no qual a concentração do adsorbato no efluente tratado atinge valores entre 5 a 10% da sua concentração inicial (C_0) é denominado ponto de trespassamento (P_t).

Por meio da curva de trespassamento pode-se avaliar a eficiência do leito fixo e com isso dimensionar colunas de adsorção para fins de tratamento industrial. A Zona de sorção é a extensão do leito no qual a concentração do efluente passa de P_t para P_E . O tamanho da Z_s (zona de sorção) pode indicar o quanto o sistema é eficiente. Geralmente quanto menor a faixa da Z_s mais o sistema de leito fixo está ideal para aquele soluto (Pereira, 2008). Portanto, o tempo de surgimento do efluente na saída da coluna e a forma da curva de ruptura são características muito importantes para determinação da operação e resposta dinâmica da coluna de adsorção.

A curva de ruptura pode também ser expressa através da concentração do metal no efluente em função do tempo, considerando-se a vazão volumétrica. Sabendo-se que V_{ef} pode ser calculado através da fórmula 3.10:

$$V_{ef} = Qt \tag{3.10}$$

Onde:

- t: tempo em minutos (min).
- Q: vazão volumétrica (ml min⁻¹).

A quantidade total de metal adsorvido (q_{total} em mg) pode ser calculado seguindo (Malkoc *et al*, 2006), através da equação 3.11.

$$q_{total} = \frac{QA}{1000} = \frac{Q}{1000} * \int_{t=0}^{t=t_{total}} C_0 dt \tag{3.11}$$

Onde:

- A: área abaixo da curva de ruptura .
- Q: vazão volumétrica (ml min⁻¹).
- C₀: Concentração inicial de soluto.

Pode se calcular a quantidade total de metal passado para a coluna (m_{total}) através da equação 3.12 (Malkoc *et al*, 2006):

$$m_{total} = \frac{C_0 Q t_{total}}{1000} \tag{3.12}$$

A capacidade máxima de adsorção da coluna Q_{eq} (mg g⁻¹) pode ser definida pela equação 3.13 (Malkoc *et al*, 2006).

$$Q_{eq} = \frac{Q_{total}}{X} \tag{3.13}$$

Onde:

- Q_{total} : montante total de metal adsorvido (mg).
- X: quantidade de adsorvente usado na coluna (g).

Projeto para coluna de leito fixo em escala industrial.

A curva de trespasse é importante para que se desenvolva uma coluna de escala laboratorial ou industrial, para a purificação do efluente contendo um determinado poluente usando um sólido adsorvente (Reynolds e Richards, 1996). Existem vários modelos matemáticos que são usados para descrever adsorção em leito fixo e o modelo de Thomas é considerado um dos mais simples (Pereira, 2008). Este modelo é descrito pela equação 3.14 (Han *et al*, 2006).

$$\frac{C}{C_o} = \frac{1}{1 + e^{\frac{K_{TH}}{Q}(Q_{max} M - C_o V)}} \quad (3.14)$$

Onde

- K_{TH} : Constante de Thomas ($\text{ml min}^{-1} \text{mg}^{-1}$).
- Q_{max} : Capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}).
- V: volume do efluente (ml).
- M: massa do adsorvente (g).
- Q: vazão do efluente na coluna (ml min^{-1}).

Uma forma linearizada da equação 3.13 é a dada pela equação 3.15. (Han *et al*, 2006):

$$\ln\left(\frac{C_o}{C} - 1\right) = \frac{K_{TH} Q_{max} M}{Q} - \frac{K_{TH} C_o V}{Q} \quad (3.15)$$

Esta forma sugere a representação gráfica $\ln(C_o/C - 1)$ versus V, através da qual pode-se obter os coeficientes da reta que permitem determinar k_{TH} e M.

- $(k_{TH}Co)/Q$ é o coeficiente angular.
- $(k_{TH}Q_{max}M)/Q$ é o coeficiente linear

3.7.. Carvões ativados

Carvões ativados são materiais de superfície porosa com propriedades adsorptivas, sendo conhecidos pela humanidade desde 1550 a.C. O carvão passou a ser usado de forma industrial a partir da primeira guerra mundial para a produção de máscaras para proteção contra gases tóxicos, e posteriormente passou a ser estudado e usado para aplicações em tecnologias de controle de poluição (Nunes, 2008).

A capacidade de adsorção desses carvões depende de características como área superficial, distribuição e tamanho de poros, grupos funcionais superficiais, polaridade, solubilidade, pH do meio, presença de outros íons no meio e tamanho da molécula do adsorbato (Attia *et al*, 2008). Os carvões comerciais possuem uma área superficial específica com valores entre 400 e 1500 m²g⁻¹ (Nobrega *et al*, 2009) e estes valores podem ajudar na avaliação do potencial de adsorção do carvão. Para muitos adsorbatos, os grupos funcionais presentes na superfície dos carvões pode ter maior influência na eficiência de adsorção do que a área específica (Nunes, 2008).

O carvão ativado tem diversos usos descritos na literatura, tais como purificação de água, purificação de ar, aplicações especiais em baterias, estações de energia nuclear, filtros de cigarros, alimentos e na indústria em geral (Murillo *et al*, 2005). O carvão ativado granular é utilizado, por exemplo, na retirada de matéria orgânica dissolvida, como pré - tratamento em sistemas de membrana de osmose reversa, na tentativa de evitar o *fouling* (entupimento) destas membranas (Gur-Reznik, 2008). Igualmente ele também tem sido usado para efetuar junto a membranas de ultrafiltração, a adsorção de compostos orgânicos sintéticos (Ivancev-Tumbas *et al*, 2008). Outro exemplo é o estudo com carvões que contém grandes quantidades de macroporo e mesoporo, na adsorção de microcistina-LR (Huang *et al*, 2007).

Há também trabalhos que têm mostrado a possibilidade da adsorção de metais - traço em solução aquosa sobre carvão ativado comercial, e que mostram que a intensidade do fenômeno depende da natureza e quantidade de grupos funcionais ácido-base superficiais, bem como do pH do meio (Swiatkowski *et al*, 1998 e Versiane, 2008).

Nestes mesmos trabalhos fica evidenciado que essas propriedades dependem fortemente da matéria prima de partida e das condições de ativação.

É possível obter carvão com microporos adsorventes a partir de vários produtos ou subprodutos oriundos da agricultura, como por exemplo, do sabugo do milho (Abdel-nasser e El-Hendawy, 2005). O carvão da casca da semente da *Moringa Oleífera* constitui mais uma variedade como biomassa de partida. Neste caso existem alguns trabalhos que já foram feitos sobre a produção de carvão ativado, utilizando a ativação física por dióxido de carbono e por vapor de água (Warhurst *et al*, 1997).

3.7.1. A química de superfície do carvão

A capacidade de adsorção do carvão ativado pode ser influenciada pela estrutura porosa e pela natureza química da superfície. Quando um material carbonoso é imerso em H₂O, desenvolve se uma carga na superfície proveniente da dissociação dos grupos superficiais que é influenciado pelo pH da solução. As cargas superficiais negativas provem de grupos superficiais de caráter ácido (carboxílico e fenólico) e as cargas positivas de grupos superficiais básicos (pironas, cromenos ou regiões ricas em elétrons π nas camadas grafenas) em carvões sem grupos nitrogenados. Portanto, o oxigênio é o heteroátomo mais importante presente na superfície do carvão. Ele pode estar ligado na forma de vários grupos funcionais conhecidos (Fernandes, 2005).

A figura 3.4 mostra o elenco de grupos funcionais normalmente presentes nos carvões.

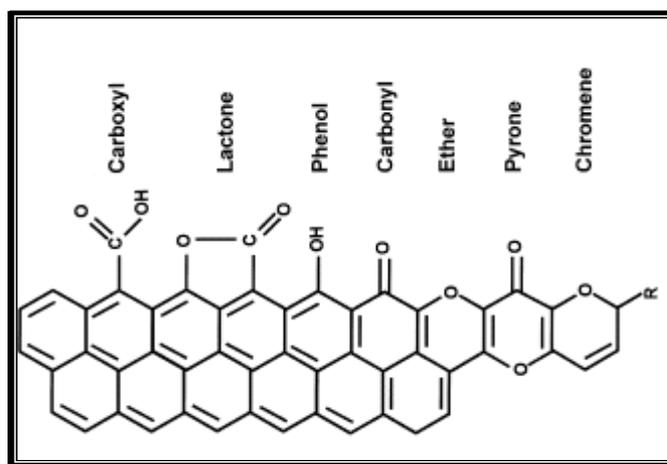


Figura 3-4: Grupos superficiais formados por oxigênio.

Fonte: (Fernandes, 2005)

Por outro lado, cinzas e outros heteroátomos incorporados à matriz carbônica também podem definir propriedades catalíticas e caráter ácido-base dos grupos funcionais (Guimarães, 2006). Vários trabalhos foram realizados neste sentido. Os métodos para modificação e distribuição dos grupos funcionais do carvão têm envolvido principalmente pós - tratamento e/ou modificação do material precursor.

Assim, já se sabe que grupos funcionais ficam concentrados nas bordas das camadas de grafeno e sugere-se que a distribuição funcional dos grupos depende do tamanho dos poros, e conjuntamente com a presença de heteroátomos (N, O e S) cria heterogeneidades na superfície (Barkauskas e Dervinyte, 2004).

Guerreiro *et al.* (2008) produziram um carvão a partir das cascas de feijão por tratamento térmico a 270°C e seguido de ativação por HNO₃. O material produzido apresentou maior capacidade de adsorção ($Q_{\max}=180 \text{ mg g}^{-1}$) do que o carvão comercial ($Q_{\max}=11 \text{ mg g}^{-1}$) usado no estudo. Neste trabalho foi observada uma relação entre teor de oxigênio e sorção de Cádmio (2+), sugerindo que a maior quantidade de grupos funcionais contendo oxigênio na superfície do adsorvente aumentava a capacidade de adsorção do cátion.

Outro trabalho apresentou o bagaço da azeitona como precursor para produção de biossorvente, e apresentou alta eficiência na adsorção de cobre quando a superfície foi quimicamente modificada por HNO₃. Os dois principais motivos da melhoria na adsorção foram o aumento da área superficial e interação carboxila - cobre após modificação com o ácido (Francesca *et al.*, 2008).

Outra medida importante na definição das propriedades do carvão é o controle das condições de sua produção e assim atuar-se em seu caráter quanto à acidez, basicidade ou polaridade. Por fim, a composição química do precursor também pode influenciar na química de superfície do carvão (Barkauskas e Dervinyte, 2004)

3.7.2 . Produção de carvão ativado

O carvão ativado normalmente obtido por duas etapas: pirólise e ativação. A pirólise consiste na carbonização do material ou tratamento térmico, em temperatura acima de 485°C, em atmosfera inerte (Warhurst *et al.*, 1997a). Nesta etapa removem-se componentes voláteis e gases (CO, H₂, CO₂ e CH₄) e forma-se uma estrutura porosa primária. Na pirólise ocorre também o rompimento de grupos carboxílicos,

hemicelulose, ácidos húmicos e ocorre a quebra de estruturas de carboidratos. Tudo isto que produz gases tais como H₂O, CO₂, ácido acético e amônia (Claudino, 2003).

A ativação consiste em submeter o material a operações secundárias para o aumento da área superficial, com um aumento do número de poros, desenvolvendo-se uma distribuição de poros de tamanhos variados, e promovendo um aumento na atividade química da superfície. Existem dois tipos de ativação, a química e a física.

A ativação química consiste na impregnação de agentes desidratantes antes da pirólise, tais como o ácido fosfórico, o ácido nítrico, o hidróxido de potássio ou o cloreto de Zinco (NARSRIN *et al*, 2000). Já a ativação física consiste na reação do carvão obtido na pirólise com gases contendo oxigênio combinado tais como o CO₂, o vapor de H₂O, ou uma mistura dos dois. Estes dois gases apesar de serem oxidantes, comportam se de forma moderada em temperaturas altas, ou seja, entre 800°C e 1000°C. O processo de ativação é endotérmico e por isso devem ser mantido em contato direto, as partículas do carvão e os gases oxidantes, em temperaturas elevadas (Claudino, 2003).

A combinação de ativação química e física pode conduzir à produção de carvões com propriedades superficiais específicas (NARSRIN *et al*, 2000).

O carvão ativado comercial envolve custos elevados para a sua produção, e também envolve o uso de agentes complexantes para melhoria do seu desempenho na adsorção de substâncias inorgânicas, o que muitas vezes não é interessante economicamente. Devido a estes fatores aumentou-se a atenção para outros biossorventes que envolvam custos mais baixos, e com boas capacidades de remoção de metais-traços tais como quitosana, zeólitas, argila e resíduos industriais (cinzas, carvões e óxidos) (Babel e Kurniawan, 2003). Assim também, o interesse em tecnologias de baixo custo para o tratamento de água destinada ao consumo humano, principalmente nos países em desenvolvimento, contribuiu para estudos que desenvolvessem fontes alternativas de adsorventes.

As cascas da semente da Moringa são um material de fácil obtenção e baixo custo para produção de carvão ativado (Warhurst *et al*, 1997b). Warhurst *et al* (1997a) explorou em seu trabalho a produção de carvão ativado em duas etapas, e também em uma única etapa (pirólise e ativação). Os resultados das características de adsorção de alguns destes carvões foi superior aos carvões convencionais produzidos em dois estágios com áreas entre 549 - 931mgg⁻¹. O carvão produzido em uma única etapa usando as cascas da semente da *Moringa oleifera* pode ser considerado uma fonte

alternativa para um custo mais baixo em relação ao carvão comercial, com disponibilidade de matéria prima podendo ser abundante em regiões onde a Moringa for cultivada.

3.8. Voltametria e Polarografia

Os métodos voltamétricos são os métodos eletroanalíticos que usam a medida da corrente elétrica em função do potencial aplicado. Nos métodos voltamétricos, a voltagem no eletrodo de trabalho varia sistematicamente enquanto a resposta da corrente é medida (Skoog *et al*, 2006).

Existem conjuntos de técnicas voltamétricas denominadas como técnicas eletroanalíticas e que são cada vez mais utilizados em áreas de conhecimento distintas como: medicina, bioquímica, biologia molecular, química ambiental e físico-química, para obter informações fundamentais sobre propriedades intrínsecas das substâncias. As técnicas são usadas para diversos estudos como: processos de oxidação e redução em vários meios, adsorção em superfícies, mecanismo de transferência de elétrons e por final a possibilidade de estabelecer relações diretas entre concentração do analito com alguma propriedade elétrica (corrente, potencial, condutividade, resistência ou carga) (Souza *et al*, 2003).

A polarografia é uma técnica de voltametria que é a interpretação de curvas produzidas em soluções contendo espécies eletroativas. A polarografia foi descoberta pelo químico checoslovaco Jaroslav Heyrovsky nos anos 1920 (Oehlweiler, 1981).

A voltametria funciona basicamente quando a voltagem no eletrodo de trabalho varia enquanto que a resposta da corrente é medida. Sinais de excitação são as várias funções voltagem-tempo. Existem vários tipos de sinais de excitação: varredura linear, onda quadrada, onda triangular e pulso diferencial. O arranjo básico para a montagem do sistema de corrente e voltagem conta com três eletrodos dentro de uma célula eletrolítica; eletrodo de trabalho (gotejante de mercúrio EGM), eletrodo auxiliar e eletrodo de referência. Na célula eletrolítica está a solução contendo o analito e um eletrólito suporte (não reativo). O eletrólito suporte é um sal adicionado à solução analítica, geralmente KCl que tem a função de reduzir efeitos de migração e diminuir a resistência da solução (Skoog *et al*, 2006).

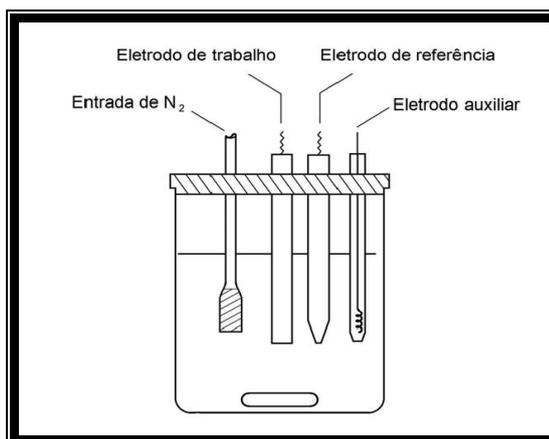


Figura 3-5 – Célula eletrolítica contendo os eletrodos: (EGM: de trabalho, Auxiliar, de referência).

Fonte: (Aleixo, 2003).

Na célula são conectados três eletrodos a um amplificador operacional pertencente ao circuito eletrônico do polarógrafo. Este amplificador operacional atuará quando ocorrer aplicação da diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, fazendo com que a resistência aumente a resistência do eletrodo de referência e diminua a do eletrodo auxiliar. Isso faz com que a corrente passe entre o EGM e o eletrodo auxiliar. O que faz com que o eletrodo de referência não sofra interferência e mantenha a função de potencial constante durante as medidas (Aleixo, 2003).

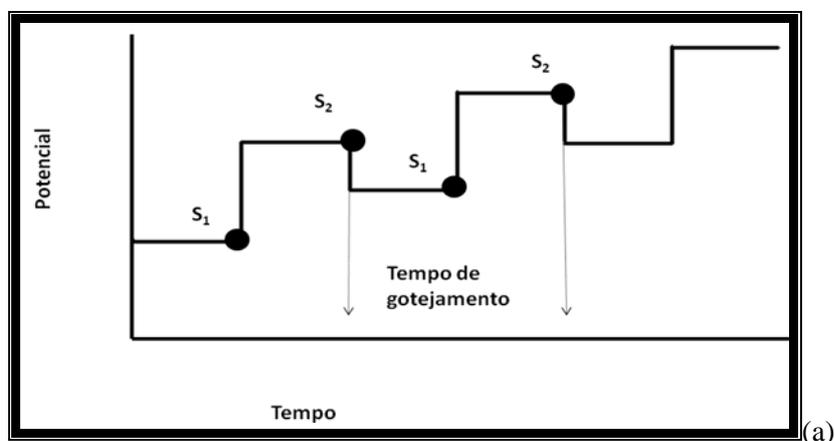
O eletrodo gotejante de Mercúrio EGM é constituído por um reservatório de mercúrio conectado a um tubo capilar cujo diâmetro interno pode variar entre 0,02 e 0,05mm e comprimento de 50 mm a 200 mm. Ao passar pelo capilar são formadas gotas idênticas de mercúrio com diâmetros entre 0,02 mm e 1 mm em intervalos definidos entre 1 a 5 segundos. O tempo de gotejamento pode ser controlado por dispositivos eletromecânicos, uma válvula solenóide abre e fecha o dispositivo do duto capilar sincronizado a um dispositivo chamado martelo que golpeia o capilar derrubando a gota. Normalmente estes dispositivos possuem painéis de controle ou são ligados a computadores onde através de um software escolhe se tamanho da gota, tempo de gota pré determinado, varredura de potencial, medida da corrente e registro do voltamograma de forma sincronizada e automática (Aleixo, 2003).

3.8.1. Técnicas de Pulso

As técnicas de pulso foram desenvolvidas a partir da evolução da informática que possibilitou o interfaciamento com equipamentos eletroquímicos para controle digital da perturbação imposta ao eletrodo de trabalho. As técnicas de pulso baseiam-se na cronoamperometria (medida da corrente elétrica em função do tempo de aplicação de determinado pulso de potencial ou voltagem) (Souza *et al*, 2003).

3.8.1.1. Polarografia de pulso diferencial com eletrodo gotejante de mercúrio

Para a polarografia de pulso diferencial é empregado, normalmente, dois sinais de excitação (pulso sobre varredura linear em instrumentos analógicos e pulso sobre varredura em forma de escada em instrumentos digitais). A corrente é medida duas vezes alternadamente (Uma no ponto S_1 logo após a aplicação do pulso e outra em S_2 imediatamente após o final do pulso). A primeira S_1 é a contribuição da corrente capacitiva e a segunda S_2 é contribuição da corrente Faradaica (corrente produzida por uma reação catódica). A diferença de corrente por pulso Δi passa a ser registrada em função do aumento linear da voltagem e gera como resultado, uma curva diferencial corrente versus Potencial aplicado. A altura do pico é diretamente proporcional à concentração do analito na solução. Esta técnica é mais sensível do que a de pulso normal possibilitando a minimização da corrente capacitiva no sinal obtido (isto porque a corrente capacitiva não depende da concentração do soluto) com limites de detecção de 10^{-7} e 10^{-8} mol L⁻¹ (Skoog *et al*, 2006) e (Souza *et al*, 2003).



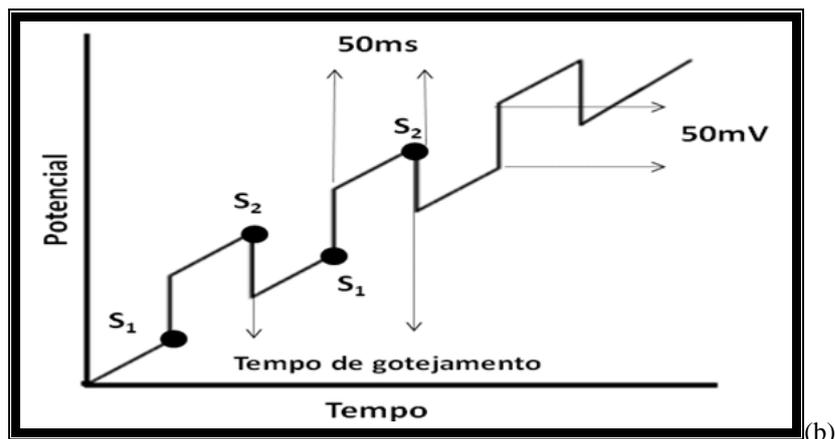


Figura 3-6 – Esquema da aplicação de potencial em função do tempo em polarografia de pulso diferencial. (a): Sinal de excitação (pulso sobre varredura em forma de escada) para instrumentos digitais. (b): Sinal de excitação sobre varredura linear para instrumento analógico.

Fonte: Modificado e adaptado de (Skoog *et al*, 2006).

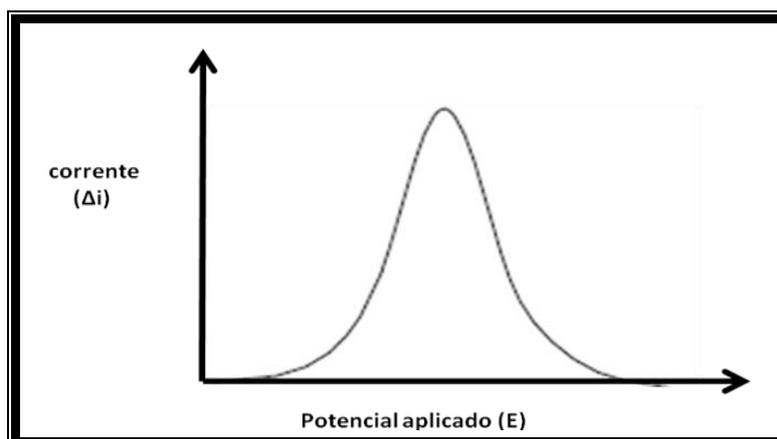


Figura 3-7 - Voltamograma típico de polarografia de pulso diferencial. Fonte: Modificado e adaptado de (Neeb, 1989).

4. Materiais e Métodos

4.2. Preparo dos adsorventes

Foram utilizados três adsorventes nos experimentos, sendo que dois deles eram carvões produzidos a partir das cascas da semente da *Moringa oleifera* e o terceiro um carvão em pó comercial para laboratórios, da marca Synth.

4.2.1. Preparo da biomassa para produção de carvão

As cascas da semente da *Moringa* foram trituradas em triturador até formar um pó. Este pó foi seco em estufa à 80°C por 24 horas. Após secar o material triturado, 20g da mesma foram pesados em balança analítica da marca Shimadzu, modelo AX 200, e em seguida colocados no reator.

4.2.2. Produção do carvão ativado por vapor de água em uma única etapa

O reator contendo 20g da casca triturada é inicialmente aquecido até 200°C sob fluxo de N₂ na velocidade 15cm³s⁻¹ e controlado em um rotâmetro. Após atingir-se esta temperatura a mesma é assim mantida por mais 10 minutos sob atmosfera de N₂. Passado este tempo, substitui-se a injeção de N₂ pela injeção de vapor de água, através de um sistema de arraste do vapor fazendo-se passar o fluxo de N₂ sobre água em ebulição. A seguir a temperatura é ajustada para 750°C, aí permanecendo durante 10 minutos a fim de se promover a ativação. Após esses 10 minutos desliga-se o forno e mantém-se apenas o fluxo de N₂ até total resfriamento da amostra.

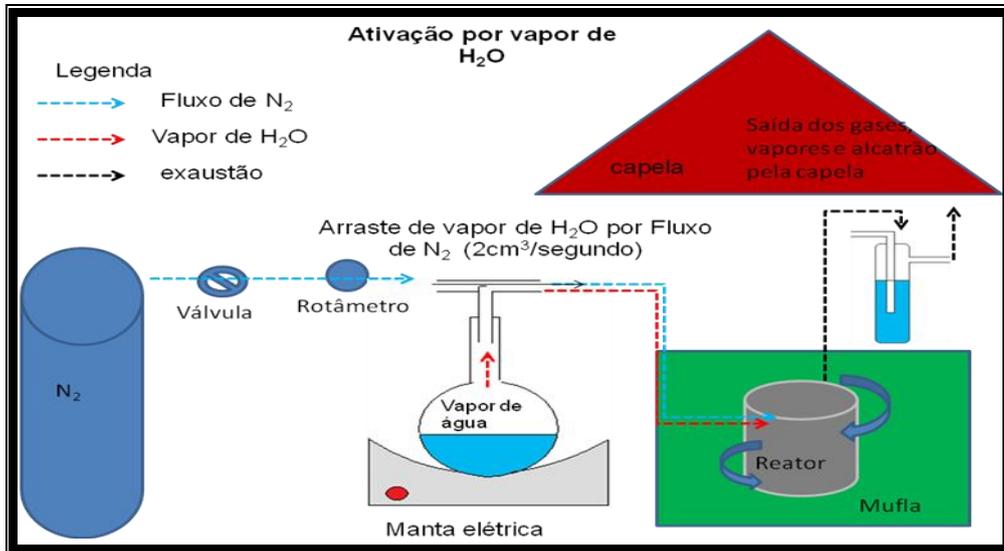


Figura 4-1 - Esquema de produção do carvão ativado em 10 minutos por H₂O a 750°C.

4.2.3. Produção do Carvão ativado por CO₂ em única etapa

O reator contendo 20g da casca triturada é inicialmente aquecido até 200°C sob fluxo de N₂ na velocidade 15cm³s⁻¹ e controlado em um rotâmetro. Após atingir-se esta temperatura a mesma é assim mantida por mais 10 minutos sob atmosfera de N₂. Após este tempo a temperatura do forno é regulada para 950°C. Atingida esta temperatura fecha-se o fluxo de é substituído pelo fluxo de CO₂ também em 15cm³s⁻¹. Esta condição é mantida durante 30 minutos e após este período o forno é desligado e o resfriamento até a temperatura ambiente ocorre sob fluxo de N₂.

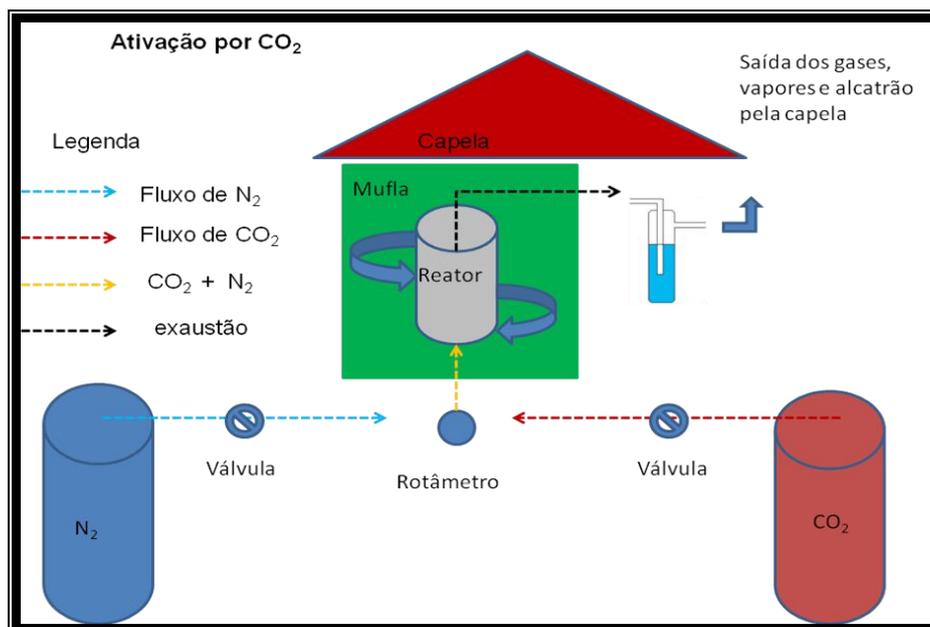


Figura 4-2 - Esquema de produção do carvão ativado por CO₂ a 950°C.

4.2.4. Tratamento dos adsorventes pós – produção

Após a produção os carvões 950/CO₂/30 e 750/H₂O/10 foram macerados e peneirados em peneira de 200 mesh (0,074mm). A seguir os mesmos foram secos em estufa na temperatura de 100 °C por 24 horas e armazenados em frascos de polietileno.

4.3. Caracterização dos Adsorventes

4.3.1. Análise granulométrica

Granulometria significa medida dos ângulos e em termos técnicos são as maneiras de medir a dimensão das partículas de diferentes tamanhos usando escalas convencionais com aberturas padronizadas pelas quais os grãos do material em estudo podem passar ou não. As partículas normalmente não são medidas e sim aferidas usando a análise granulométrica ou Peneiramento (Santos, 2008).

A escala granulométrica usada no trabalho foi em Mesh (número de aberturas ao longo do comprimento de uma 1" ou 25,4mm que são ligados entre si pelos fios do tecido de diâmetros padronizados).

Os materiais adsorventes em estudo possuem diferentes granulometrias. O carvão comercial em pó da marca Synth já possui granulometria definida pelo

fabricante: máx. 5% menor que 50 mesh. Os outros materiais derivados da Moringa foram estudados por uma série de peneiras variando de 10 a 65 mesh. Através da quantidade (massa) retida em cada peneira foi estabelecido a faixa granulométrica do carvão quando sai do reator de produção.

Os dois carvões produzidos da Moringa são retirados do reator com grãos em diferentes tamanhos. Para saber qual é a faixa granulométrica destes carvões foi usado o método de peneiramento para uma amostra de carvão (950/CO₂/30). Foram colocadas peneiras em ordem crescente de aberturas de 10, 18, 28, 35, 48 e 65mesh para uma massa de 3,41g de carvão da Moringa. As peneiras foram tampadas, lacradas e agitadas em um peneirador vertical por 10 minutos. Após o peneiramento cada amostra retida nas peneiras foi pesada em balança analítica.

Para os carvões que saíram do reator foram denominados com a sigla gv (granulometria variada) (950/CO₂/30gv e 750/H₂O/10gv). Os carvões em pó com granulometria menor do que 200mesh foram denominados (950/CO₂/30<200 e 750/H₂O/10<200).

4.3.2. Ponto de Carga Zero (PCZ)

Foram realizadas medidas de PCZ para os carvões Synth, 750/H₂O/10<200 e 950/CO₂/30<200 pelo método de titulação em massa de acordo com experimentos realizados por Nunes, 2008 e Valdés *et al*, 2002, com algumas adaptações.

Para cada um dos adsorventes foram preparadas três suspensões utilizando água destilada nos valores de pH 3,6 , 6,0 e 10,0. Os valores de pH foram ajustados adicionando-se HNO₃ 0,1 mol L⁻¹ ou NaOH 0,1 mol L⁻¹. Foram adicionadas diferentes massas do adsorvente em sete erlenmeyers de modo a se ter as porcentagens em peso 0,05% , 0,1% , 0,5% , 1,0% , 2,5% , 5% e 10% .

4.3.3. Microscopia eletrônica de varredura/EDS

A caracterização morfológica dos carvões da Moringa 750/H₂O/10 e 950/CO₂/30 foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e para determinar a composição dos carvões usou-se o sistema acoplado EDS (*Energy Dispersive System*), capaz de determinar a composição qualitativa pontual de amostras. O MEV é um

equipamento capaz de gerar imagens com aumento de até 2×10^5 vezes sobre o material. O MEV pode estar acoplado a um sistema EDS (Energy Dispersive System) capaz de determinar a composição qualitativamente e semi – quantitativa das amostras (Versiani, 2008). Estas análises foram realizadas pela Aparelhagem existente no laboratório de Microscopia e micro análise do DEGEO/DEMIN/UFOP modelo JEOL JSM 5510. Quatro amostras foram analisadas: 950/CO₂/30<200, 950/CO₂/30gv, 750/H₂O/10<200 e 750/H₂O/10 gv.

4.3.4. Análise por BET

Ensaio em aparelagem de BET foram realizados para os carvões 950/CO₂/30<200, 750/H₂O/10<200 e para o carvão comercial da Synth. A aparelhagem utilizada encontra-se no Laboratório de Metalurgia da UFMG, consistindo de um aparelho marca Quantachrome e modelo NovaWin2 - *Data Acquisition and Reduction for NOVA instruments*. Obteve-se neste instrumento as densidades e as áreas superficiais dos materiais adsorventes.

4.3.5. Espectroscopia de Infravermelho

Os materiais adsorventes foram analisados em um espectrômetro da Marca Nicolet Modelo 6700 FT/IR. Cada uma das amostras de carvão ativado foram analisadas na região entre 400 e 4000 cm⁻¹ com Resolução de 4 cm⁻¹ e 64 varreduras para cada amostra. Os espectros foram obtidos por transmitância utilizando técnica de pastilhamento com KBr.

4.4. Soluções

Para os ensaios de adsorção de Zn, uma solução estoque contendo Zn²⁺ em concentração de 1000 mgL⁻¹, foi preparada usando ZnSO₄ da marca Cinética Química Ltda. 7H₂O dissolvido em água destilada. Já para os estudos de adsorção de Pb foi utilizado o Pb(NO₃)₂ .7H₂O da marca Reagen (Quimibrás Indústrias Químicas S.A) para o preparo de uma solução estoque de 1000 mgL⁻¹ em Pb²⁺. As concentrações das amostras contendo os metais Pb e Zn foram determinadas por Polarografia usando aparelho da marca Metrohm, modelo 757 VA Computrace.

4.5. Influência do pH na concentração das espécies metálicas dissolvidas

4.5.1. Zinco

Para o estudo da influência do pH na concentração de espécies solúveis de Zn foi preparada uma solução de concentração 100 mgL^{-1} a partir da solução estoque de 1000 mgL^{-1} .

O ensaio foi realizado utilizando um pH-metro da marca Hanna instruments, modelo HI 221 e amostras da solução de Sulfato de Zinco mencionada, ajustando-se o pH em diferentes valores. Para estes ajustes foram utilizados HNO_3 (0,1 e 0,01 molar) e NaOH (0,1 e 0,01 molar). O primeiro valor de pH utilizado foi de 4,50 ($\pm 0,10$) e a partir daí, em amostras subsequentes, os valores foram aumentados de 0,50 em 0,5 unidades até chegar-se à última amostra, na qual o valor do pH foi de 8,00 ($\pm 0,10$). Após o ajuste de pH, a solução era filtrada em filtro de acetato de celulose de $0,45 \mu\text{m}$, com o objetivo de se reter espécies precipitadas. Os ensaios foram feitos em triplicata.

A polarografia foi a técnica usada para se determinar as concentrações de zinco dissolvido nos filtrados das amostras.

4.5.2. Chumbo

Para os estudos do efeito do pH na concentração de espécies de Pb solúveis, foi utilizada a solução estoque de 1000 mgL^{-1} de Pb^{2+} . A partir desta solução obteve-se uma solução de concentração 20 mgL^{-1} .

Os experimentos foram conduzidos de maneira análoga à que foi descrita no item anterior.

4.6. Estudos de adsorção em regime de batelada

Para os estudos de adsorção em batelada foram usados os carvões da Synth, o carvão 950/CO₂/30<200 e o carvão 750/H₂O/10<200. Os estudos em regime de batelada foram realizados em triplicata e calculado a média aritmética entre eles para que fossem plotados nos gráficos e cálculos.

4.6.1. Tempo de equilíbrio em solução de Zinco

Foram realizados ensaios para se determinar o tempo de equilíbrio de adsorção de espécies solúveis de Zn nos três adsorventes. Para tal foram utilizados 0,1g de adsorvente em 100 ml da solução de ZnSO₄ 100 mgL⁻¹ em pH 6,50 . Os ensaios foram realizados em béqueres de 250 ml, com o pH monitorado e, quando necessário, ajustado sempre para 6,50 durante o experimento, utilizando-se H₂SO₄ (0,1 e 0,01 M) e NaOH (0,1 e 0,01 M). Várias dessas amostras foram colocadas em experimentação e, periodicamente ao longo do tempo, uma delas era separada, a suspensão era filtrada em filtro de membrana de acetato de celulose de 0,45 µm de poro. O filtrado era analisado por polarografia para se determinar a concentração de zinco dissolvido.

4.6.2. Tempo de equilíbrio em solução de Chumbo

Neste caso os ensaios foram análogos aos descritos para o zinco. O pH nos experimentos foi ajustado e monitorado em 5,0. Para o carvão comercial marca Synth foi utilizada uma solução de nitrato de chumbo 46 mgL⁻¹, para o carvão 750/H₂O/10<200 uma solução de 90 mgL⁻¹ e para o carvão 950/CO₂/30<200 uma solução de 100mgL⁻¹.

4.6.3. Influência do pH na adsorção de Zn e Pb

Para avaliar a influência do pH na adsorção de Zn e Pb pelos materiais adsorventes utilizou-se as soluções de sulfato de zinco 100 mgL⁻¹ e de nitrato de

chumbo 100 mgL^{-1} . Foram colocados 100 ml de suspensões em diferentes valores de pH, em elermeyers de 250ml e estes agitados durante 60 minutos a 160 rpm. Durante este tempo o pH foi monitorado e, quando necessário, ajustado a cada 10 minutos com soluções de NaOH (0,1 e 0,01 Molar) e HNO_3 (0,1 e 0,01 Molar) ou H_2SO_4 (0,1 e 0,01 Molar). Os estudos foram feitos com carvões da Synth, o carvão 950/ CO_2 /30<200 e o carvão 750/ H_2O /10<200.

Os ensaios de adsorção de Pb foram realizados em triplicata e em valores de pH de 4,00 , 4,50 e 5,00. Para o caso do Zn os valores de pH foram 4,00 , 5,00 , 5,50 e 6,00 e 6,50. A faixa de pH em cada tipo de metal foi definido desta forma para que não ocorressem formações de precipitados.

4.6.4. Influência da massa de adsorvente na adsorção.

Experimentos usando diferentes massas dos adsorventes foram realizados nas soluções de Pb e Zn para definir qual a melhor concentração de material adsorvente no meio. O pH usado nos ensaios para a adsorção de Pb^{2+} foi de 5,0 e para de Zn^{2+} foi de 6,5. O pH foi controlado utilizando-se HNO_3 0,1 molar e NaOH 0,1 molar, e o tempo de ensaio foi de 60 minutos, com velocidade de agitação de 160 rpm.

4.6.5. Estudo de Isotermas de Adsorção.

Os ensaios para os traçados das isotermas de adsorção foram realizados para os três carvões utilizando-se elermeyers de 250 ml. Para os carvões de casca de Moringa 950/ CO_2 /30<200 e 750/ H_2O /10<200 foi utilizado 0,10 g de carvão em 100 ml de solução. Para o carvão comercial a concentração foi 1,00 g de carvão em 100 ml. As soluções de Zn^{2+} e Pb^{2+} foram preparadas em diferentes concentrações e no pH em que a adsorção ocorreu em maior intensidade conforme os ensaios mencionados no item 4.5.2. Os frascos foram mantidos sob agitação durante 60 minutos a 160 rpm, e ao final a suspensão era filtrada e posteriormente analisada através da técnica da polarografia. Os experimentos foram feitos em triplicata.

4.7. Adsorção em coluna de Leito fixo

O leito usado para a adsorção de Pb^{2+} usando o carvão 750/H₂O/10gv foi montado em uma bureta de 250 ml de volume figuras 4.3 e 4.4. A bureta possuía 600 mm de comprimento e 28 mm de diâmetro. A quantidade de carvão usada foi de 2,00 g. A coluna foi empacotada utilizando-se para suporte um material de manta acrílica (inerte no efeito de adsorção). O leito resultou com 30 mm de comprimento e com um volume de carvão de 18,47 ml. Foi usado uma bomba peristáltica da marca MILAN modelo 623 para bombeamento da solução em fluxo ascendente, com um fluxo (Q) de 5 mlmin⁻¹. Antes do experimento, o leito foi lavado bombeando-se 500 ml de água desionizada através do mesmo.

No estudo de adsorção de Zn^{2+} com o carvão 950/CO₂/30gv foi utilizada uma bureta de 150mm de comprimento, 34 mm de diâmetro e 100 ml de volume. A coluna de carvão foi empacotada da mesma forma que a coluna anterior resultando com 20 mm de comprimento. O volume total do leito foi de 18,15 ml, e a vazão de eluente foi de 5 mlmin⁻¹.

Na saída de cada coluna as amostras foram coletadas periodicamente em intervalos de tempo definidos, sendo medido o pH e determinada a concentração do metal por polarografia.

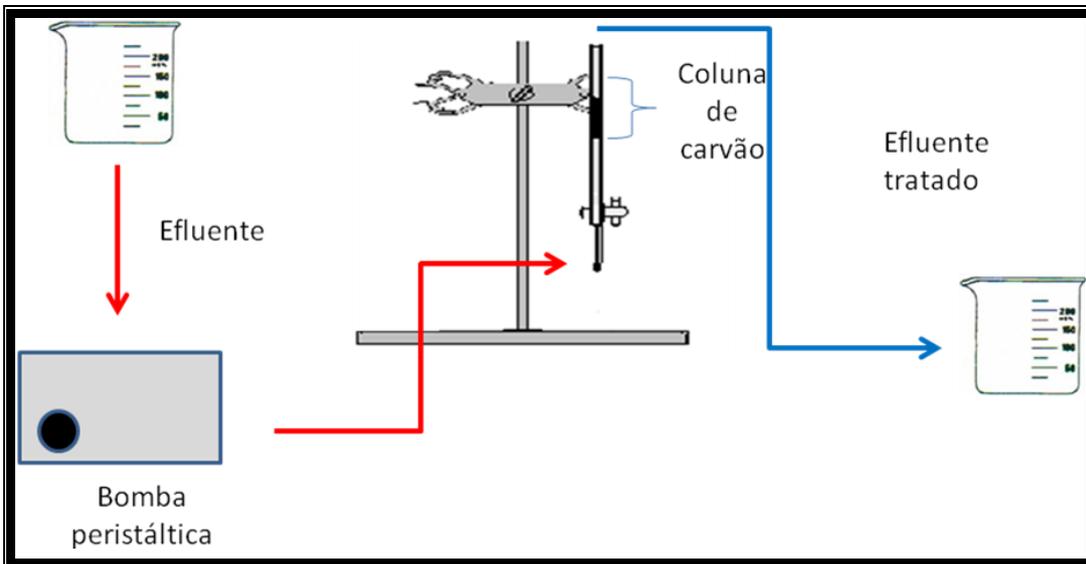


Figura 4-3: Esquema de funcionamento da coluna de leito fixo



Figura 4-4: Coluna de leito fixo construída com 750/H₂O/10gv

5. Resultados

5.2. Caracterização dos adsorventes

5.2.1. Análise granulométrica

O carvão que sai do reator possui uma granulometria variada o que é comprovado pelo peneiramento. No carvão pode se encontrar grãos entre 10mesh e 100mesh. Aproximadamente 35% do peso em uma amostra de 3,41g tem entre 0,595mm e 0,420mm de diâmetro e 30% entre 0,420mm 0,297mm de diâmetro conforme a figura 5.1.

Imagens comparativas de MEV mostram as diferenças de tamanho dos grãos entre as amostras que foram trituradas <200mesh e aquelas que saem do reator de produção com granulometria variada gv.

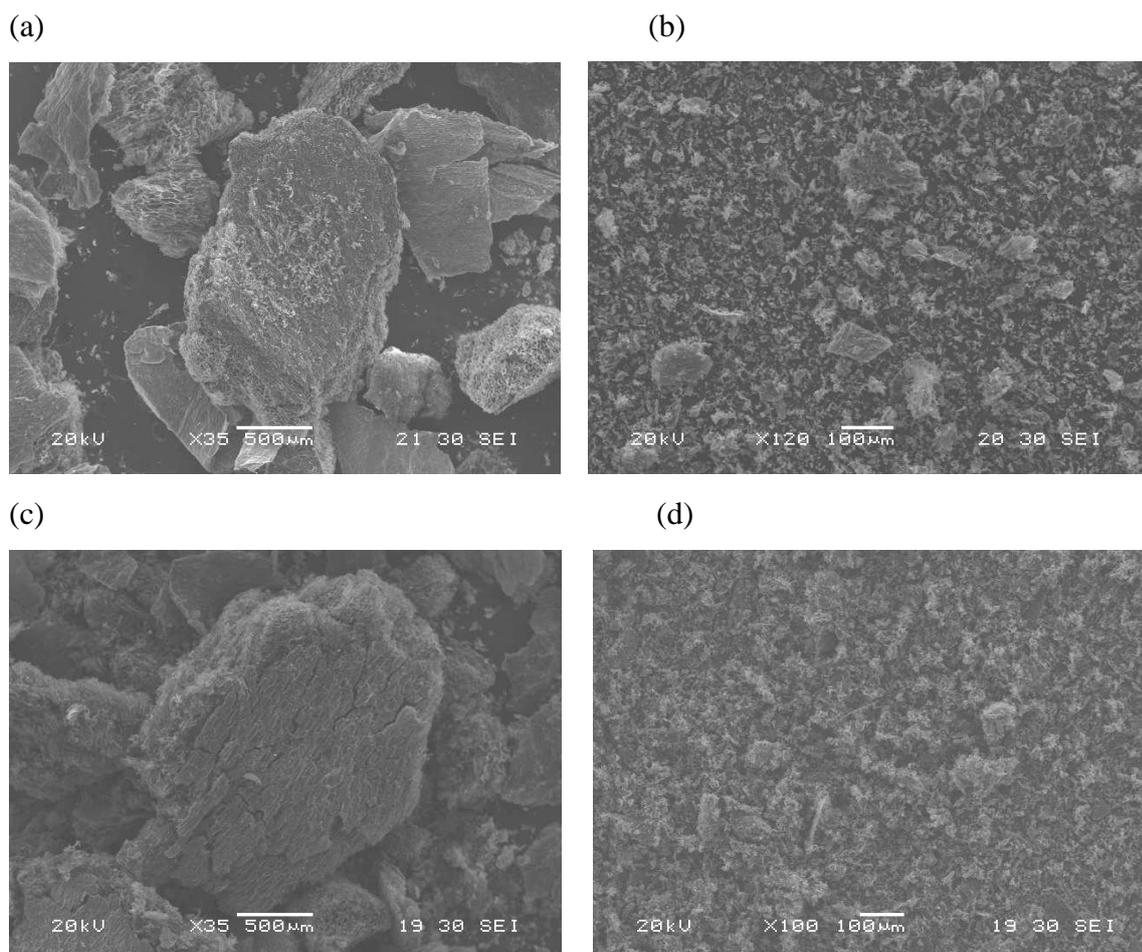


Figura 5-1: Imagem de MEV das diferentes granulometrias: (a); 950/CO2/30gv, (b); 950/CO2/30<200, (c); 750/H2O/10gv, (d); 750/H2O/10<200

Com as massas de carvão retido em cada peneira foi calculada a porcentagem de carvão retido na figura 5.2. O tamanho das partículas foi estimado através das escalas granulométricas que podem ser aferidas ao número de partículas que ficam retidas numa determinada malha de uma peneira. A escala usada foi a Richards.

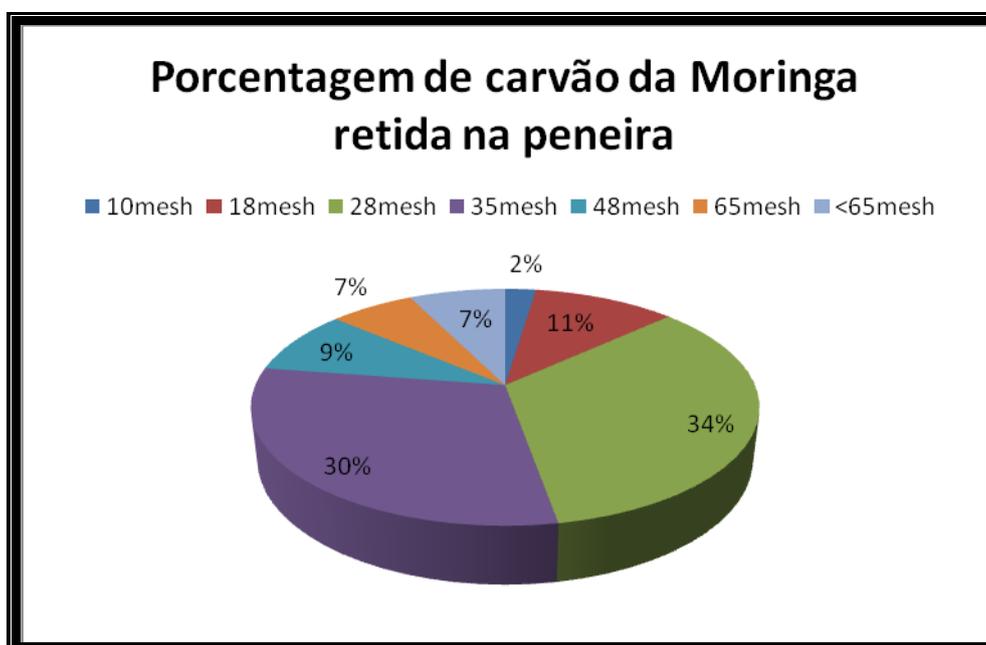


Figura 5-2: Porcentagem de carvão da Moringa retido em cada malha.

5.2.2. Estudos de PCZ dos carvões

O estudo de PCZ realizado para os carvões demonstrou que todos possuem o PCZ em pH básico. As figuras 5.3, 5.4 e 5.5 mostram os resultados obtidos nos experimentos.

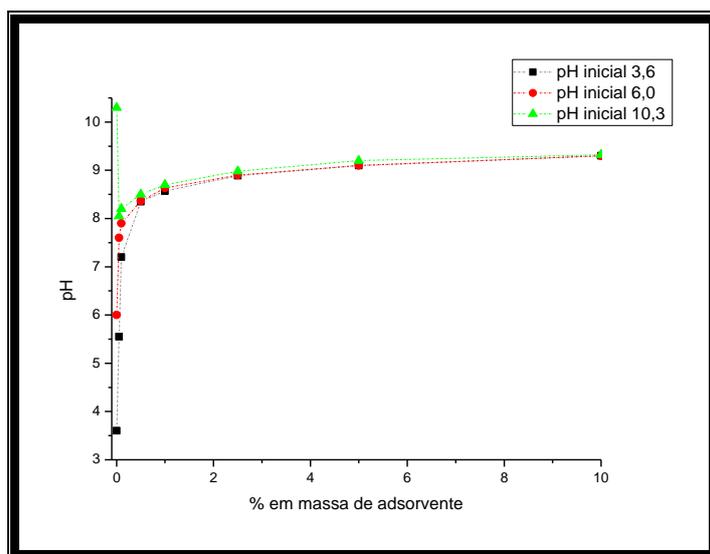


Figura 5-3: Determinação do PCZ do carvão Synth nos diferentes valores de pH iniciais.

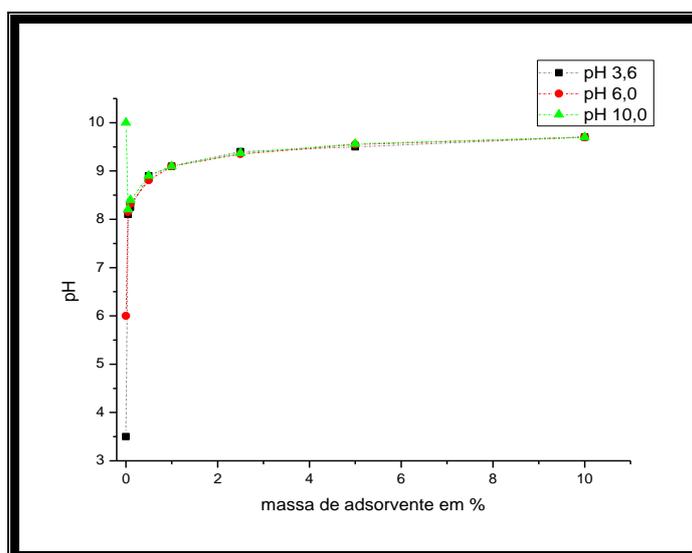


Figura 5-4: Determinação do PCZ do carvão 950/CO₂/30<200 nos diferentes valores de pH iniciais.

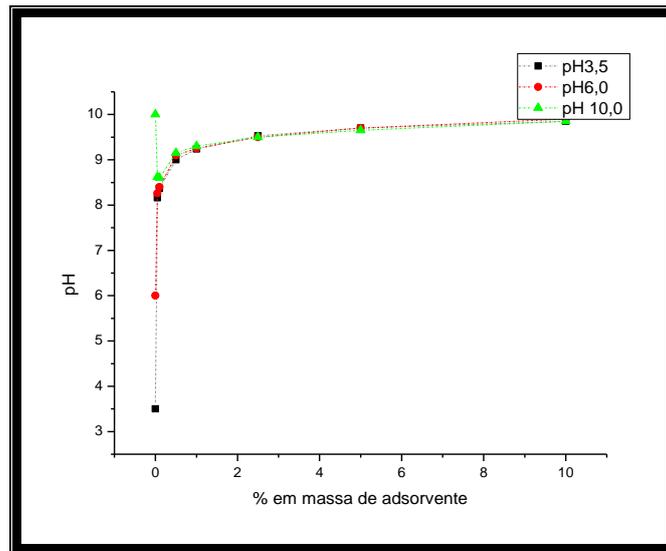


Figura 5-5: Determinação do PCZ do carvão 750/H₂O/10<200 nos diferentes valores de pH iniciais.

O valor do PCZ encontra-se em pH de 9.30 para o carvão Synth, 9.70 para o carvão 950/CO₂/30<200 e 9,85 para o carvão 750/H₂O/10<200. A predominância de carga negativa na superfície dos carvões é um parâmetro favorável na adsorção de cátions metálicos como Pb²⁺ e Zn²⁺ quando o adsorvente se encontrar em pH acima do PCZ.

5.2.3. Estudos por MEV/EDS

As figuras 5.6, 5.7, 5.8 e 5.9 mostram os resultados em termos de espectros EDS para os carvões e se Observa que os carvões produzidos a partir da casca de sementes de Moringa de forma geral possuem como componentes os elementos Carbono, Oxigênio, Fósforo, Enxofre, Potássio Cálcio e Magnésio.

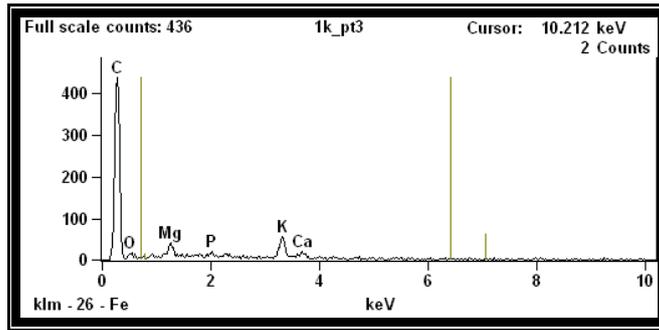


Figura 5-6: Espectro do EDS para o carvão 950/CO2/30<200.

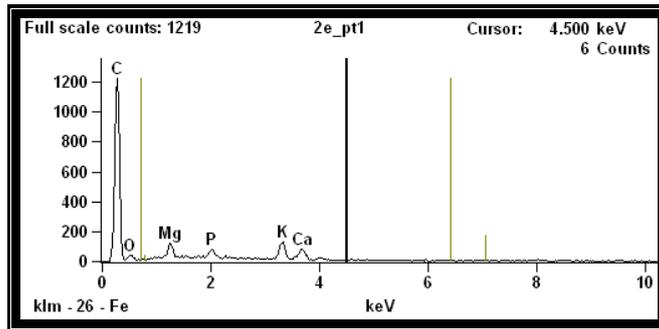


Figura 5-7: Espectro do EDS para o carvão 950/CO2/30gv.

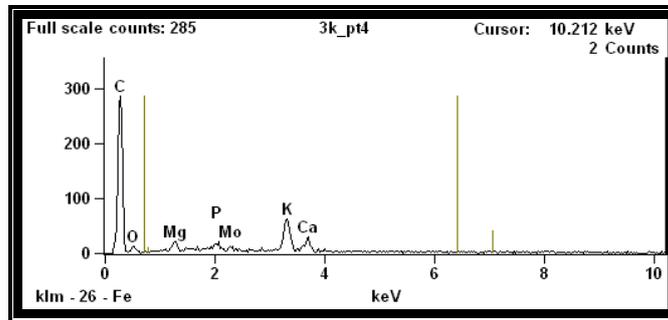


Figura 5-8: Espectro do EDS para o carvão 750/H2O/10<200.

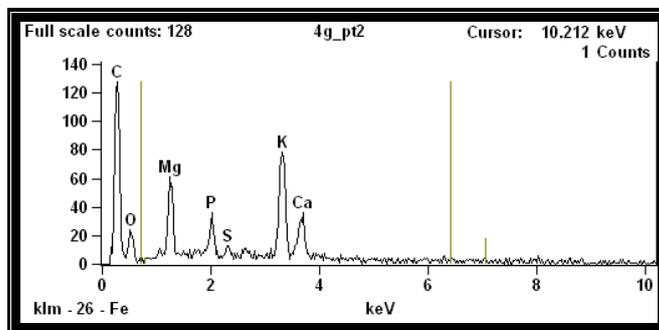
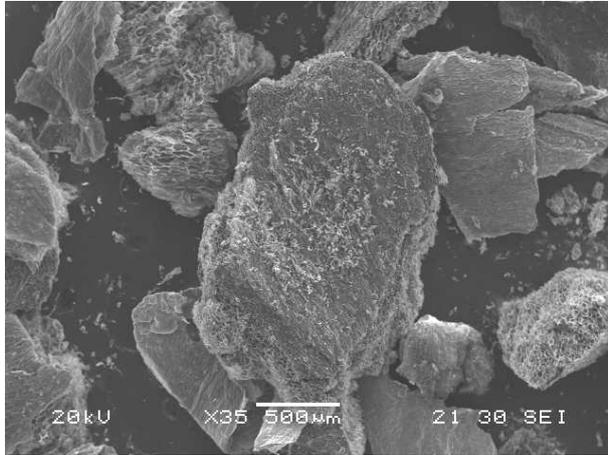


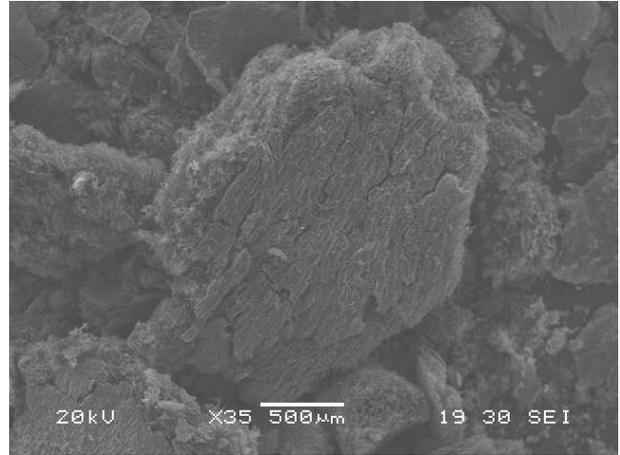
Figura 5-9: Espectro do EDS para o carvão 750/H2O/10gv.

As figuras 5-10 apresentam as imagens em MEV para os carvões da casca de sementes de Moringa.

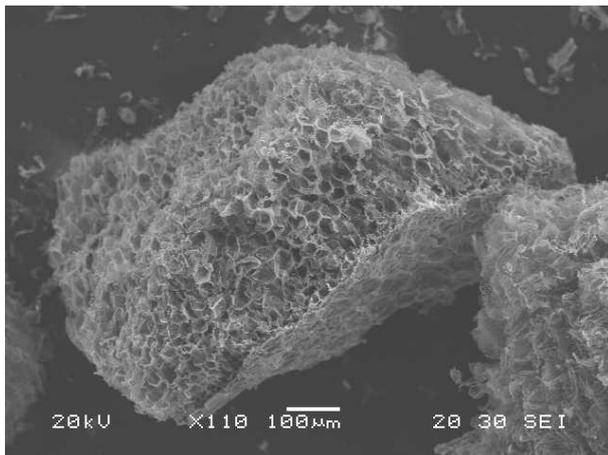
(a₁)



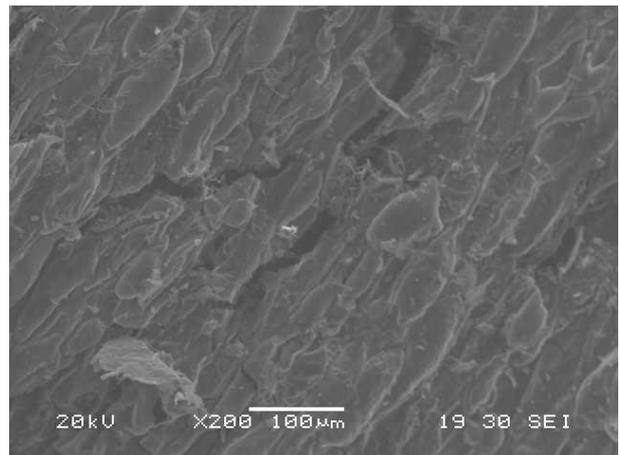
(a₂)



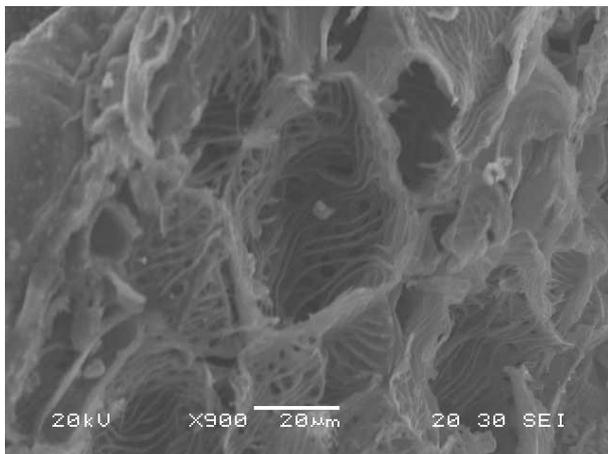
(b₁)



(b₂)



(c₁)



(c₂)

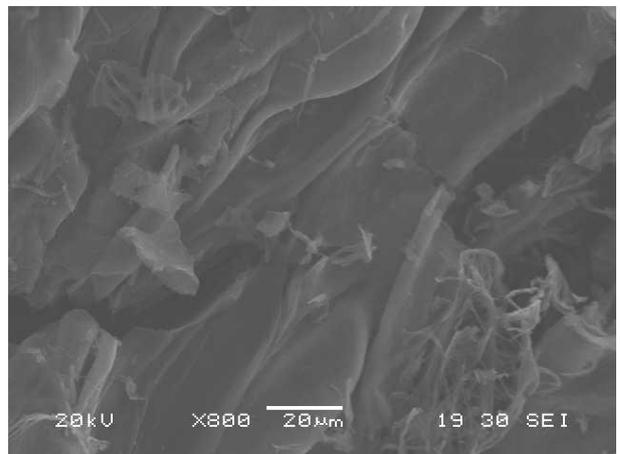


Figura 5-10: Microscopia Eletrônica de Varredura; (a₁,b₁,c₁) carvão 950/CO₂/30gv em aumentos crescentes, (a₂,b₂,c₂) carvão 750/H₂O/10gv em aumentos crescentes.

As imagens de MEV são capazes apenas de mostrar poros grandes, portanto não é possível ver de forma clara a estrutura de macro, meso e microporo, mas é possível observar que existe formação de poros na estrutura do carvão durante o processo de ativação. Ou seja, através das imagens de MEV foi possível observar a formação de estruturas porosas para os dois carvões ativados. Também é possível observar nas imagens que as estruturas fibrosas de lignina, que são estruturas com arestas angulares, ficaram preservadas nos dois adsorventes.

5.2.4. Estudos através dos ensaios BET

As análises apresentaram resultados diferentes para os carvões Synth, 950/CO₂/30 e 750/H₂O/10. O carvão comercial apresentou maior área superficial. Observa-se que diferentes granulometrias não são fatores significativos para diferenciar a área superficial. A tabela 5-1 resume os resultados de área superficial obtidos nos ensaios pela técnica BET e a tabela 5-2 mostra um detalhamento maior dos resultados para os carvões da Moringa com granulometria variada.

Tabela 5-1: Área superficial dos adsorventes

| Adsorvente | Densidade (g cc⁻¹) | Área superficial (m²g⁻¹) |
|-------------------------------------|--|---|
| Synth | 1,300 | 639,480 |
| 950/CO₂/30gv | 1,138 | 47,440 |
| 750/H₂O/10gv | 1,527 | 414,700 |
| 950/CO₂/30<200 | 1,300 | 84,200 |
| 750/H₂O/10<200 | 1,300 | 476,337 |

Tabela 5-2: Discriminação da estrutura de poros dos carvões de casca de semente de Moringa oleífera

| Amostras | Densidade g/cm ³ | Superfície m ² g ⁻¹ | Volume de Microporos cm ³ Kg ⁻¹ | Área de Microporos m ² g ⁻¹ | Tamanho médio dos Microporos (nm) | Volume Total dos poros cm ³ Kg ⁻¹ | Diâmetro Máximo dos poros A | Diâmetro Médio dos poros A |
|--------------------------------|--------------------------------|--|---|---|---|---|---|--|
| 950/CO₂/30gv | 1,138 | 47,440 | 0,02572 | 72,810 | 5,245 | 0,03403 | 1563,40 | 28,69 |
| 750/H₂O/10gv | 1,527 | 414,700 | 0,22290 | 631,000 | 2,562 | 0,24480 | 2950,60 | 23,61 |

Os resultados em baixas pressões relativas de nitrogênio demonstraram que as condições para a produção de 750/H₂O/10gv e <200mesh resultaram em ativação gerando área superficial próxima das áreas encontradas nos carvões comerciais.

Observa-se que as condições de produção do carvão 950/CO₂/30gv resultaram em área superficial (47,440m²g⁻¹) próximo do carvão apenas pirolisado (sem ativação) como encontrado por Versiani, (2008), qual seja, 35,46m²g⁻¹. O baixo valor de área superficial pode estar ligado aos parâmetros temperatura e fluxo de CO₂. Nas condições de temperatura de 950°C, o fluxo utilizado do gás ativador (15cm³s⁻¹) pode ter sido baixo para efetivamente ocasionar ativação, o que resultou em baixa área superficial.

5.1.5. Espectrometria de infravermelho (FTIR)

A análise de FTIR fornece uma informação qualitativa dos aspectos funcionais da superfície do material adsorvente. A figura 5-11 apresenta o espectro com suas principais bandas atribuídas.

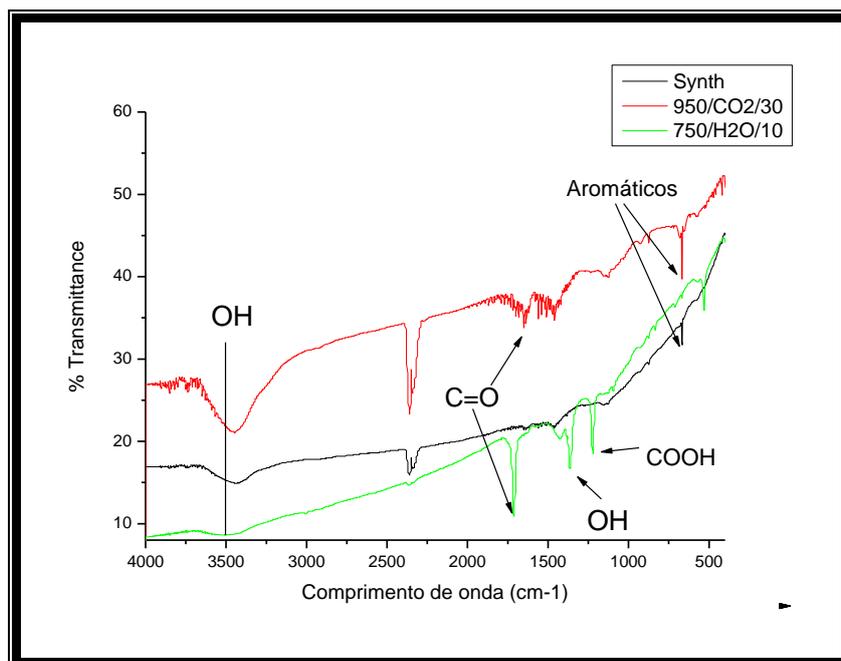


Figura 5-11: Espectro de absorção dos adsorventes na região do Infravermelho em comprimentos de onda entre 4000 e 400 cm^{-1} .

Em todos os adsorventes aparece um banda na região de 3500 cm^{-1} que corresponde à vibração da hidroxila (OH) livre com diferentes intensidades em cada carvão. O carvão 750/H₂O/10 possui menor intensidade que pode ser causado pela deformação axial de C-O e deformação angular de O-H que aparecem em duas bandas intensas nas regiões 1363,49 e 1223,01 cm^{-1} que correspondem (O-H e ácidos carboxílicos)

Os carvões 750/H₂O/10 e 950/CO₂/10 possuem bandas nas regiões 1713,45 e 1716,65 cm^{-1} que indicam a faixa de absorção de grupos carbonila (C=O).

As bandas nas regiões 667,89 cm^{-1} e 668,21 cm^{-1} presentes nos carvões Synth e 950/CO₂/10 respectivamente correspondem a compostos com anéis aromáticos

No carvão 950/CO₂/30 existem diversas bandas entre 1771,98 e 1540,52 cm^{-1} . Normalmente cetonas (carbonila), aldeídos, ácidos carboxílicos, ésteres, carboxílicos, lactonas, halogenetos de acila, anidridos de ácidos, amidas e lactamas mostram bandas intensas na região 1870 e 1540 cm^{-1} que possuem deformação axial da dupla ligação carbono-oxigênio.

5.3. Influência do pH na concentração de espécies metálicas solúveis.

Assim como o pH interfere na carga superficial do carvão ativado, este também pode influenciar na concentração de espécies metálicas solúveis. Por isso é importante a validação experimental para saber qual faixa de pH o metal em estudo pode formar precipitado.

5.3.1. Estudo da Influência do pH na concentração de espécies de Zn solúveis.

A figura 5.12 mostra as concentrações de espécies de Zinco em solução em função do pH.

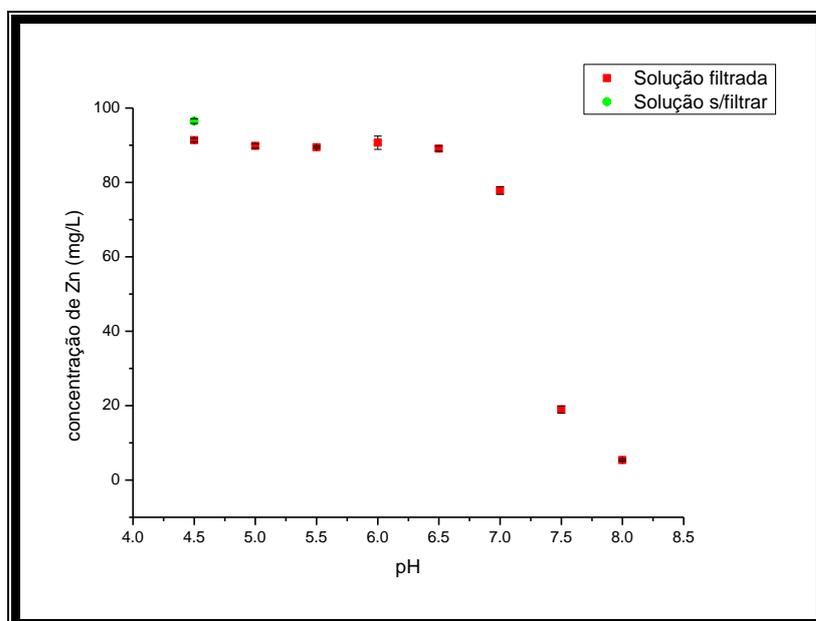


Figura 5-12: Influência do pH na concentração de espécies solúveis de Zn em água destilada.

Os resultados demonstram que à medida que o pH se eleva, ocorre a formação de precipitado, o que diminui a concentração de zinco dissolvido. Na faixa de pH entre 4,50 e 6,50 mais de 90% de cada amostra possui espécies de Zn solúveis. A partir do pH 7,50 este número cai para aproximadamente 20%. Valores de pH de 4,0 até 6,5 foram definidos como para os estudos de adsorção em batelada.

5.3.2. Estudo da Influência do pH na concentração de espécies de Pb solúveis.

A figura 5.13 mostra os resultados para os ensaios no caso de espécies solúveis de chumbo.

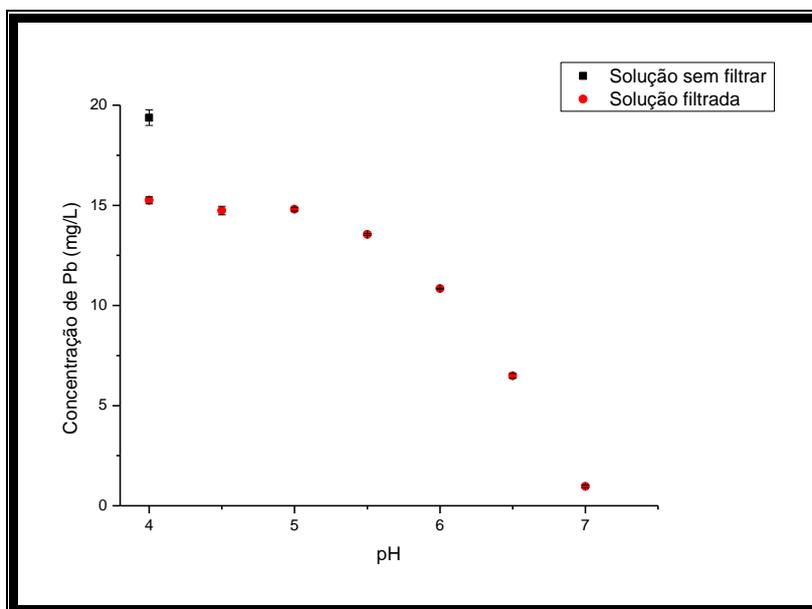


Figura 5-13: Influência do pH na concentração de espécies solúveis de Pb em água destilada.

Os ensaios variando o pH na solução de Pb demonstraram que a elevação deste pode formar precipitados que ficam retidos na membrana de nitrato celulose, após filtração a vácuo. Através do gráfico observa-se que existe uma faixa de pH em que a concentração de chumbo nas amostras mantém-se próximas ao valor na amostra original (meio fortemente ácido). Esta faixa situa-se entre os valores de pH 4,0 e 5,5. Há um forte decréscimo de concentração a partir do pH 6,0. A faixa de pH escolhida para a realização dos experimentos de adsorção, foi a de pH 4,0 a 5,0.

Os estudos da concentração de espécies solúveis dos metais pesados indicam que o pH da solução deverá ficar na faixa mais ácida onde não ocorra formação de espécies precipitadas. Isto pode interferir na capacidade de adsorção do adsorvente porque conforme visto anteriormente no estudo de PCZ todos os carvões em estudo tendem a elevar o pH do meio. Em solução com pH básico a superfície do carvão estará com

cargas negativas. Ao que tudo indica o pH da solução deverá estar abaixo do PCZ do carvão o que poderá diminuir a atração do adsorvente pelos metais dissolvidos.

5.4. Estudos de adsorção

5.4.1. Tempo de equilíbrio da adsorção em solução de Zinco e de Chumbo

Os ensaios para o tempo de equilíbrio de foram realizados em 10, 30, 60 90 e 120 minutos. Cada adsorvente foi usado na quantidade de 0,1 g em 100 ml de solução de cada um dos metais (Zn e Pb). As soluções de zinco possuíam concentrações iniciais de 100 mg L^{-1} para 950/CO₂/30<200 e 750/H₂O/10<200. Para o carvão Synth a concentração inicial foi de 118 mgL^{-1} . As soluções usadas para adsorção de Pb estavam em concentrações iniciais 45 mgL^{-1} para o carvão Synth, 90 mgL^{-1} para o carvão 750/H₂O/10<200 e 100 mgL^{-1} para o carvão 950/CO₂/30<200.

A figura 5-14 mostra a taxa de remoção de zinco da solução em função do tempo de contato com os carvões.

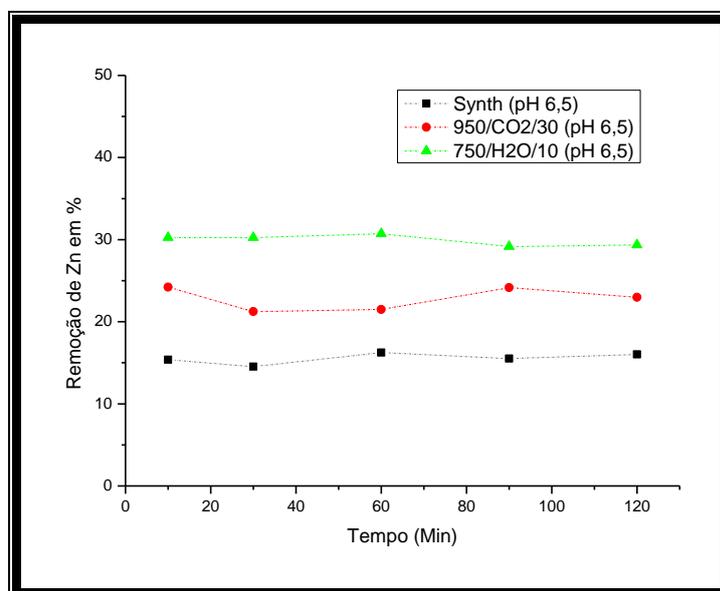


Figura 5-14: Determinação do tempo para atingir-se o equilíbrio de adsorção de Zn para os diferentes carvões.

Os dados mostram que cada adsorvente removeu uma determinada porcentagem de zinco da amostra. No entanto o tempo de equilíbrio foi o mesmo para todos os adsorventes. Através do gráfico é possível observar que após 10 minutos, o processo de adsorção já atingiu o seu estado de equilíbrio. Para os próximos experimentos de adsorção de Zn definiu-se em 60 minutos o tempo de realização dos ensaios em batelada.

Da mesma forma como foi ocorrido com os ensaios usando o Zinco, o tempo em que a concentração da solução chegou ao equilíbrio foi de 10 minutos para os carvões. Os dados mostram também que há diferenças consideráveis na eficiência de remoção para cada adsorvente. O carvão 750/H₂O/10<200 apresentou remoção de até 84% do Pb da amostra enquanto que para o carvão 950/CO₂/30<200 a mesma ficou em cerca de 33% . Foi definido o tempo de 60 minutos para todos os ensaios de adsorção de Pb em batelada. A figura 5.15 mostra as taxas de remoção de chumbo de soluções, em função do tempo, para os carvões estudados.

Versiani, (2008) encontrou resultados semelhantes usando a biomassa da semente da *Moringa oleifera* para adsorção de Cádmio, ou seja, em 10 minutos de adsorção já se estabelecia o equilíbrio. O processo rápido é um indicador de que é um processo controlado por interações físico-químicas.

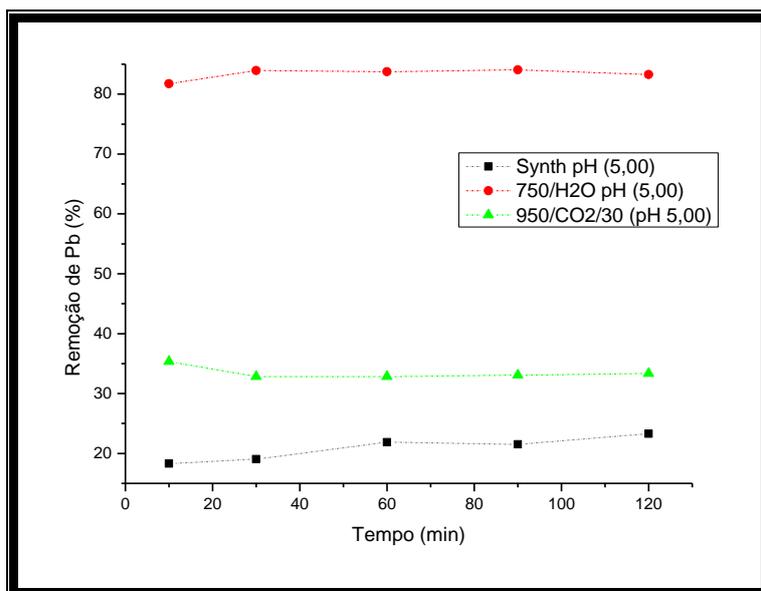


Figura 5-15: Determinação do tempo para atingir-se o equilíbrio de adsorção de Pb para os diferentes carvões.

5.4.2. Influência do pH na adsorção de Zn e Pb

Nos ensaios de variação do pH, os carvões foram testados na quantidade de 0,1 g de adsorvente 100 ml de amostra. Os valores de pH testados foram de 4,00 , 5,00 , 5,50 , 6,00 e 6,50 e colocados em agitação a 160 rpm por 60 minutos. As concentrações iniciais das soluções foram as mesmas do experimento de tempo de equilíbrio.

A figura 5.16 mostra os resultados obtidos em termos de taxa de remoção de zinco em função do pH.

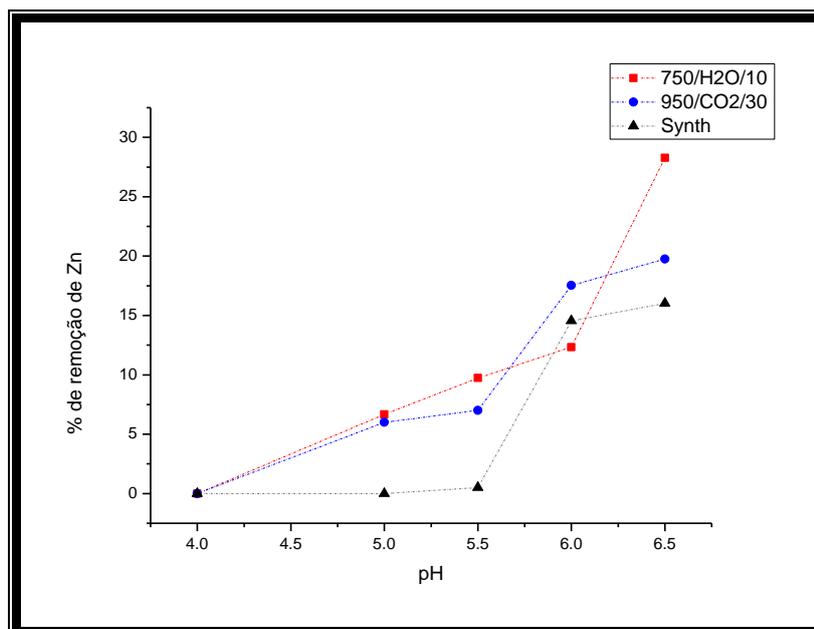


Figura 5-16: Influência do pH no processo de adsorção de Zn para os carvões utilizados.

Os resultados demonstram que a elevação do pH favorece a adsorção de zinco e que não ocorre adsorção em pH 4,00. A partir do pH 5,00 já ocorre adsorção do Zn nos carvões da Moringa e partir de 5,50 no carvão Synth. Nos valores de pH acima de 5,50 todos os carvões apresentam aumentos consideráveis na intensidade da adsorção. Respectivamente para os carvões 750/H₂O/10, 950/CO₂/30 e Synth as porcentagens máximas de remoção são de 28,26, 19,74 e 16,02% e ocorrem em pH 6,5.

Nos ensaios de variação do pH para adsorção de chumbo, foi utilizada a relação de 1 g de carvão por litro de solução. Os ensaios foram agitados por 60 minutos a 160 rpm. A figura 5.17 apresenta os resultados em termos de taxa de remoção em função do pH.

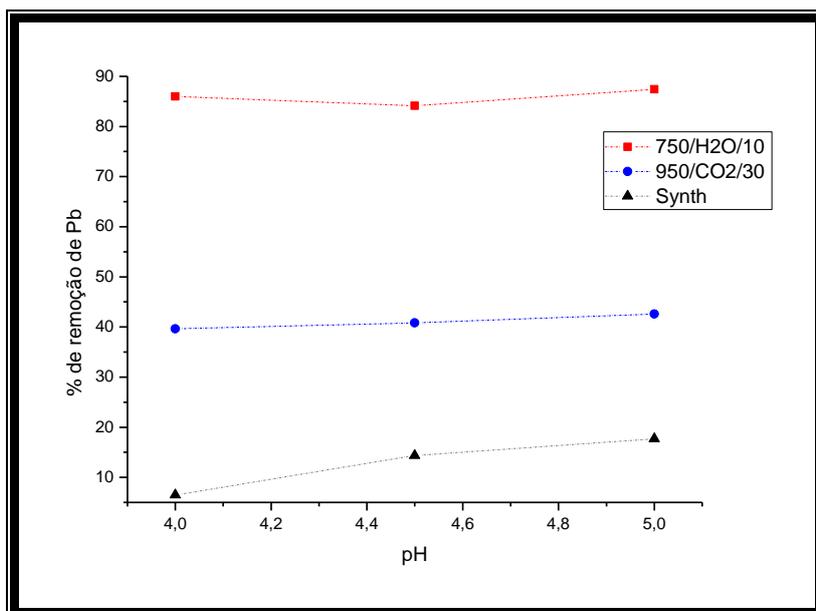


Figura 5-17: Influência do pH no processo de adsorção de Pb para os adsorventes utilizados.

O aumento do pH na faixa considerada influenciou muito pouco a adsorção de Pb. O carvão Synth em relação aos outros foi o que obteve maior interferência do aumento do pH embora tenha resultado em pouca porcentagem adsorvida da amostra. A faixa de pH escolhido para realizar os ensaios encontram-se abaixo do PCZ dos carvões e isto pode ser a causa para a fraca adsorção nos diferentes valores de pH estudados. Respectivamente para os carvões 750/H₂O/10 , 950/CO₂/30 e Synth as porcentagens máximas de remoção são de 82,50 , 42,57 e 17,71% e ocorrem em pH 5,0.

A faixa de pH usada nos ensaios exclui a possibilidade de formação de espécies precipitadas o que indica que possivelmente o aumento do pH diminui a competição entre os íons H₃O⁺ atingindo maiores valores de adsorção quando o pH se eleva. Esta teoria pode funcionar para o caso da adsorção de Zn, no entanto na prática ela não funciona para adsorção do Pb nas faixas de pH estudadas. Através dos resultados práticos os estudos de adsorção de estudo de massa e isothermas utilizaram os pH's 6,50 e 5,00 para Zn e Pb respectivamente.

5.4.3. Influência da massa de adsorvente na adsorção.

Nos ensaios de adsorção em solução de Pb as relações massa de adsorvente/volume de solução utilizadas foram de 0,10 a 10,00 g.L⁻¹ para o carvão comercial Synth, de 0,30 a 1,00 g.L⁻¹ para o carvão 750/H₂O/10 e de 0,01 a 1,00 g.L⁻¹ para o 950/CO₂/30. Para os ensaios o pH escolhido foi de 5,00 para adsorção de Pb e para adsorção de Zn em pH 6,5. As concentrações iniciais da solução de Pb foram de 42 mgL⁻¹ nos ensaios usando o carvão Synth, 91,30mgL⁻¹ para o adsorvente 750/H₂O/10 e 96,00 mgL⁻¹ para 950/CO₂/30.

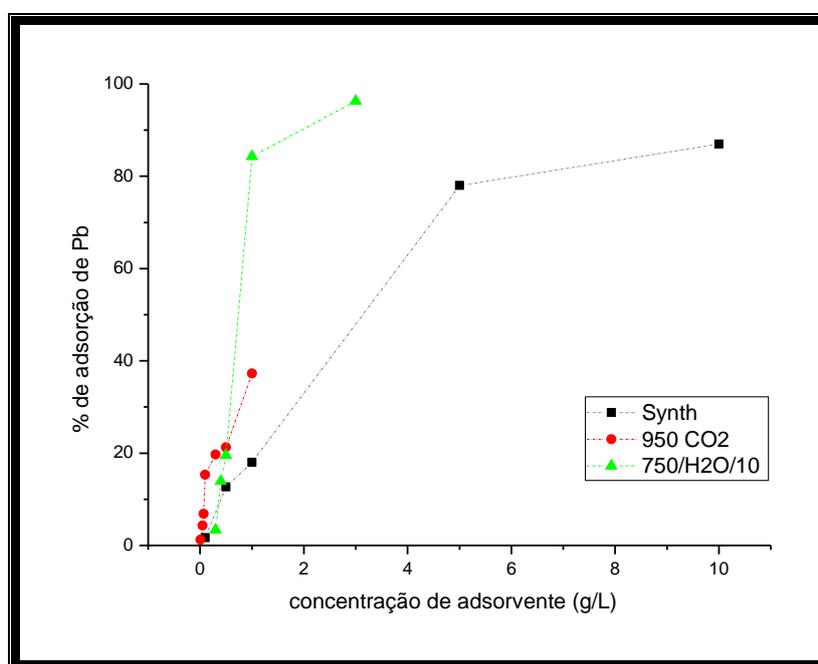


Figura 5-18: Eficiência da remoção de Pb em função da concentração dos materiais adsorventes.

O gráfico da figura acima demonstra que o acréscimo da massa de adsorvente contribui para o aumento da adsorção de espécies solúveis de Pb em todos os carvões em questão. Através destes dados foram definidas as quantidades de cada adsorvente para o estudo de isotermas. Para os carvões produzidos a partir da *Moringa oleifera* ficou estabelecido a utilização da relação 1 g por litro de solução, e para o carvão comercial Synth 10 g por litro de solução.

Nos ensaios de adsorção de Zn as relações de massa por volume utilizadas foram de 0,10 a 10,00 g de carvão por litro de solução para o adsorvente Synth, de 0,10 a 3,00

g.L^{-1} para o adsorvente 950/CO₂/30 e de 0,20 a 5,00 g.L^{-1} para o adsorvente 750/H₂O/10. As concentrações iniciais da solução de Zn foram 108,0; 103,9 e 118,0 mgL^{-1} respectivamente para os carvões Synth, 750/H₂O/10 e 950/CO₂/30.

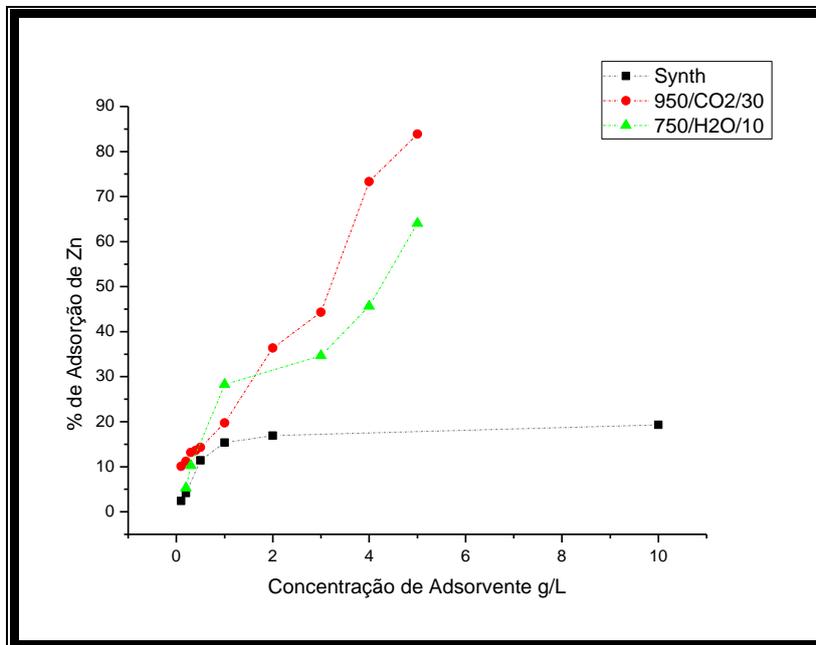


Figura 5-19: Eficiência da remoção de Zn em função da concentração dos materiais adsorventes.

Observou-se nos ensaios de adsorção de Zn que o aumento da quantidade de adsorvente também aumenta a adsorção conforme a figura 5-19.

Para os estudos de isoterma de adsorção de zinco foi definida a relação de 10g de carvão/ litro de solução para o carvão comercial, e de 1g.L^{-1} para os ensaios com os carvões 950/CO₂/30 e 750/H₂O/10. Embora a relação definida nestes dois últimos casos não tenha sido a que resultou em maior taxa de remoção, optou-se por 1g.L^{-1} por razões de pouca disponibilidade do material adsorvente.

5.5. Estudo de Isotermas de Adsorção

Estudos de isoterma de adsorção foram realizados em experimentos com os três carvões (Synth, 750/H₂O/10<200 e 950/CO₂/30<200) para adsorção de Pb e Zn. Cada caso foi estudado no pH ideal de acordo com os estudos anteriores. Para o Zinco o pH foi fixado em 6,50 e para o chumbo em 5,00. Dois modelos de isotermas

(Langmuir e Freundlich) foram testados, utilizando-se os resultados dos experimentos. O tempo de agitação usado foi de 60 minutos a 160 rpm como definido nos ensaios anteriores. Os dados de cada isoterma esta na tabela 8-9 em anexos.

5.5.1. Isotermas de Adsorção para o carvão Synth

O carvão Synth apresentou baixa capacidade de adsorção para os dois metais. Os modelos que melhor se aplicaram foi o de Langmuir para a adsorção do Zinco e Freundlich para a adsorção do chumbo. A tabela 5-3 mostra os dados resultantes da linearização relativas aos dois modelos aplicados para os dados de adsorção de chumbo e de adsorção de zinco nos ensaios de adsorção usando o carvão Synth.

Tabela 5-3: Dados obtidos das isotermas de adsorção usando o adsorvente Synth.

| Adsorção de Pb | | | |
|-------------------------------|----------------------|-------------------------|--------------------|
| Langmuir | | Freundlich | |
| Equação | $y=0,5634x+0,0814$ | Equação | $y=0,2346x+1,4645$ |
| $Q_{(Max)}$ | 1,77 | K | 4,32 |
| KI | 6,92 | n | 4,26 |
| R^2 | 0,9491 | R^2 | 0,9869 |
| Adsorção de Zn | | | |
| Langmuir | | Freundlich | |
| Equação | $y=22,751x + 0,2133$ | Equação | $y=0,5031x-1,5105$ |
| $Q_{(Max)}$ | 4,68 | K | 4,52 |
| KI | 0,0093 | n | 1,98 |
| R^2 | 0,9966 | R^2 | 0,9993 |

O carvão comercial apresentou resultados que indicam comportamento segundo a isoterma de Freundlich no caso da adsorção de Pb^{2+} . O valor de R^2 da equação linearizada foi de 0,9869 enquanto que para Langmuir R^2 foi de 0,9491 e o valor de RI baixo 0,0016 . O valor de n foi 4,26 e mostra-se distante de 10, o que indica tratar-se de um processo reversível (Nunes, 2008). O carvão apresentou uma capacidade de adsorção (K) de 4,32 $mg.g^{-1}$. A figura 5-20 mostra a isoterma de Freundlich linearizada para os dados referentes ao Chumbo. O carvão comercial possui a maior área superficial

e apesar disso os resultados de adsorção foram muito baixos. É possível que o fator determinante para a adsorção dos metais em solução seja a característica da química de superfície.

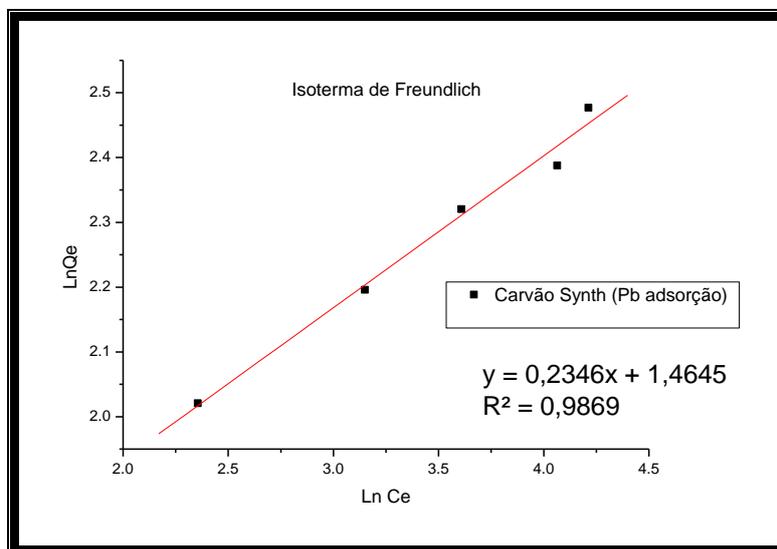


Figura 5-20: Modelo de Freundlich aplicado à adsorção de Pb usando o carvão Synth.

A figura 5-21 mostra a curva experimental, a curva traçada segundo os parâmetros experimentais da isoterma de Freundlich e a curva traçada segundo os parâmetros da isoterma de Langmuir.

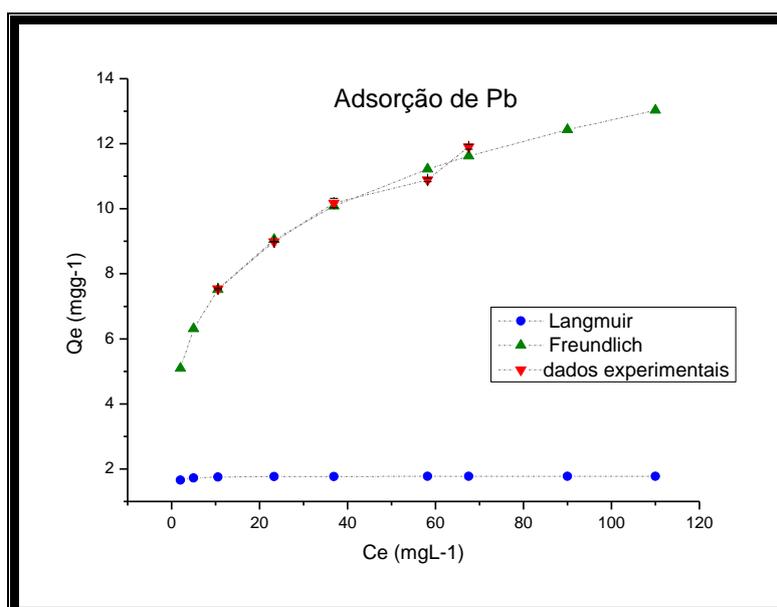


Figura 5-21: Adsorção de Pb usando Synth e modelos traçados a partir das equações de Langmuir e Freundlich.

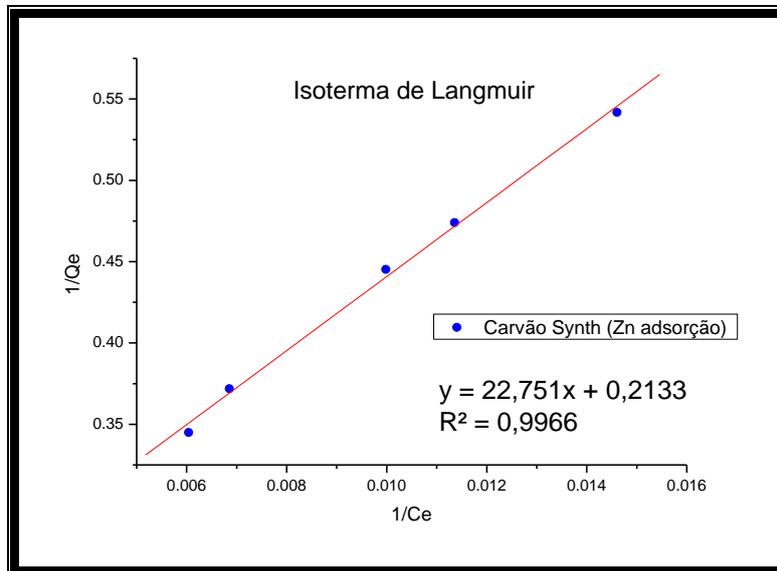


Figura 5-22: Modelo de Langmuir aplicado aos dados de adsorção de Zn usando o carvão Synth.

O valor de $Q_{(Max)}$ é $4,68 \text{ mg.g}^{-1}$. Os valores de RI estão entre 0,35 e 0,55 indicando interação favorecida entre adsorvente e adsorbato. O valor da energia livre de gibbs resultou igual a $-15,64 \text{Kj mol}^{-1}$ indicando espontaneidade do processo de adsorção. A figura 5-23 apresenta o gráfico Q_e versus C_e , mostrando a curva com os dados experimentais, a curva traçada utilizando-se os parâmetros experimentais da isoterma de Langmuir e a curva traçada segundo os parâmetros da isoterma de Freundlich. Enquanto que a figura 5-24 demonstra apenas os dados experimentais e a partir da equação de Langmuir.

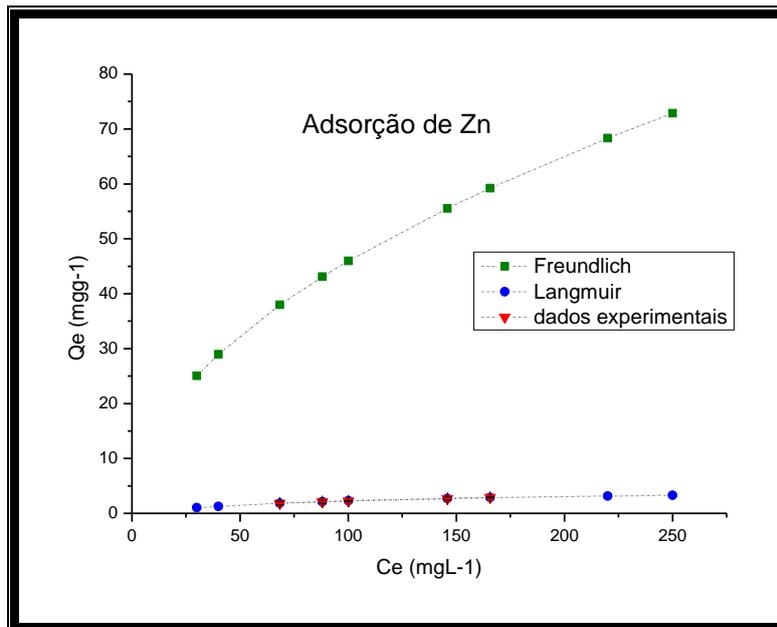


Figura 5-23: Adsorção de Zn usando Synth e curvas traçadas a partir dos parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich.

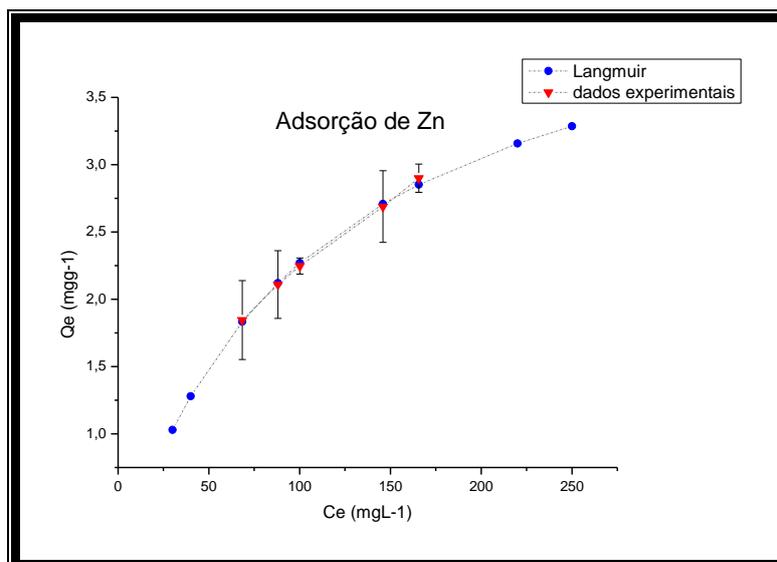


Figura 5-24: Adsorção de Zn usando Synth e modelo traçado a partir da equação de Langmuir.

5.5.2. Isotermas de adsorção para o carvão 750/H₂O/10

Para o carvão 750/H₂O/10 os ensaios foram realizados a 20° C, sendo os valores de pH para a adsorção de chumbo 5,00 e para a adsorção de zinco 6,5 no tempo de 60 minutos agitados à 160 rpm. A tabela 5-4 mostra os resultados obtidos e suas aplicações utilizando-se os modelos de Langmuir e de Freundlich.

Tabela 5-4: Dados obtidos e modelos de isotermas de adsorção usando o adsorvente 750/H₂O/10.

| Adsorção de Pb | | | |
|-----------------------|----------------------|-------------------|--------------------|
| Langmuir | | Freundlich | |
| Equação | $y=0,0828x + 0,0073$ | Equação | $Y=0,2331x+3,763$ |
| $Q_{(Max)}$ | 136,98 | K | 43,07 |
| Kl | 0,0881 | n | 4,29 |
| R ² | 0,9821 | R ² | 0,9148 |
| Adsorção de Zn | | | |
| Langmuir | | Freundlich | |
| Equação | $y=2,0866x+0,0123$ | Equação | $y=0,6172x+0,5181$ |
| $Q_{(Max)}$ | 81,30 | K | 1,70 |
| Kl | 0,0058 | n | 1,6202 |
| R ² | 0,9820 | R ² | 0,9445 |

Os resultados para adsorção do chumbo apontam o modelo de Langmuir como o que descreve o processo, com valor de $Q_{(Max)}$ igual a 136,98 mg.g⁻¹. O valor de 0,11 e 0,04 para Rl indica interação adsorvente – adsorbato favorecida. O valor de ΔG Para o processo resultou igual a -24,0kj.mol⁻¹ indicando que o processo é espontâneo nas condições realizadas.

O carvão 750/H₂O/10 possui área superficial de 476 m² .g⁻¹ que é menor do que a área do carvão comercial e apresenta melhores resultados de adsorção para o Pb e para o Zn.

A figura 5-25 apresenta o gráfico Q_e versus C_e , mostrando a curva com os dados experimentais e a curva traçada utilizando-se os parâmetros da isoterma de Langmuir.

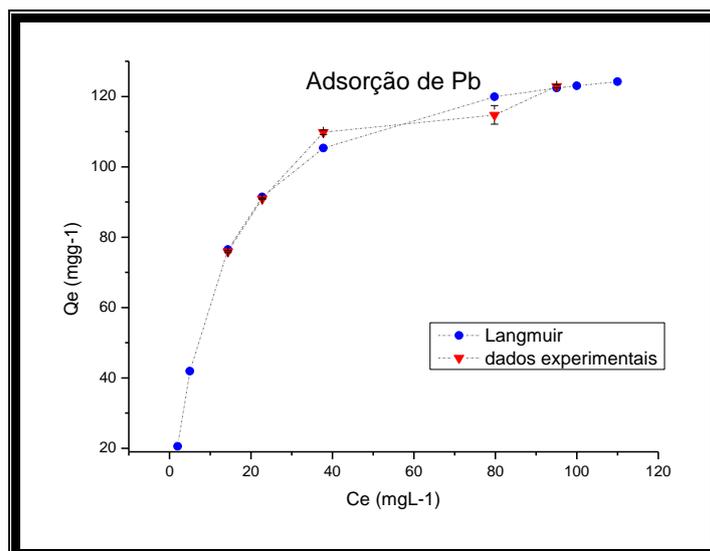


Figura 5-25: Adsorção de Pb usando o carvão 750/H₂O/10 e curva traçada a partir da equação de Langmuir.

Os resultados para o Zn utilizando-se o carvão 750/H₂O/10 também apontam o modelo de Langmuir como o que descreve o processo. O coeficiente de correlação é igual a 0,9820. O valor de $Q_{(Max)}$ resultou igual a 81,30 mg.g⁻¹. Os valores de Rl estão entre 0,77 e 0,41 definindo como processo favorecido além do valor de $\Delta G = -14,50$ KJ mol⁻¹ que indica ser espontâneo.

A figura 5-26 apresenta o gráfico Q_e versus C_e , mostrando a curva com os dados experimentais e a curva traçada utilizando-se os parâmetros da isoterma de Langmuir.

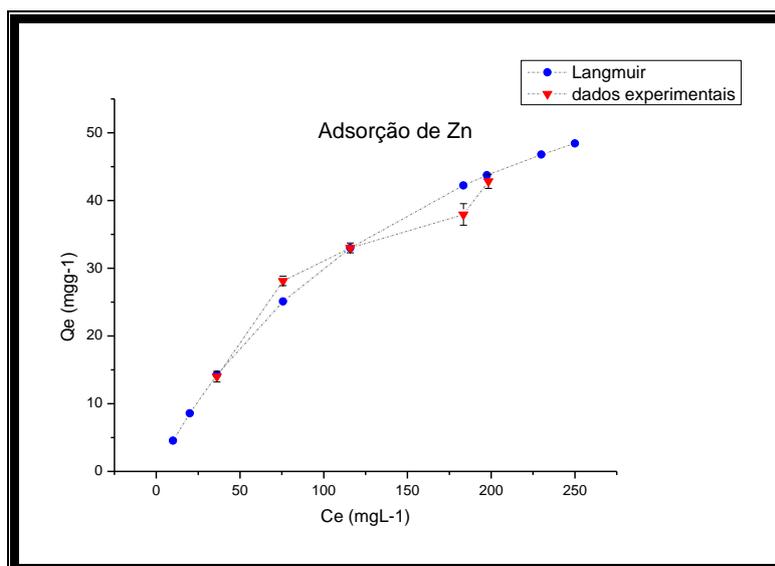


Figura 5-26: Adsorção de Zn usando o carvão 750/H₂O/10 e a curva traçada a partir da equação de Langmuir.

A figura 5-26 apresenta o gráfico mostrando os resultados linearizados para os dados de adsorção de zinco e chumbo segundo a isoterma de Langmuir.

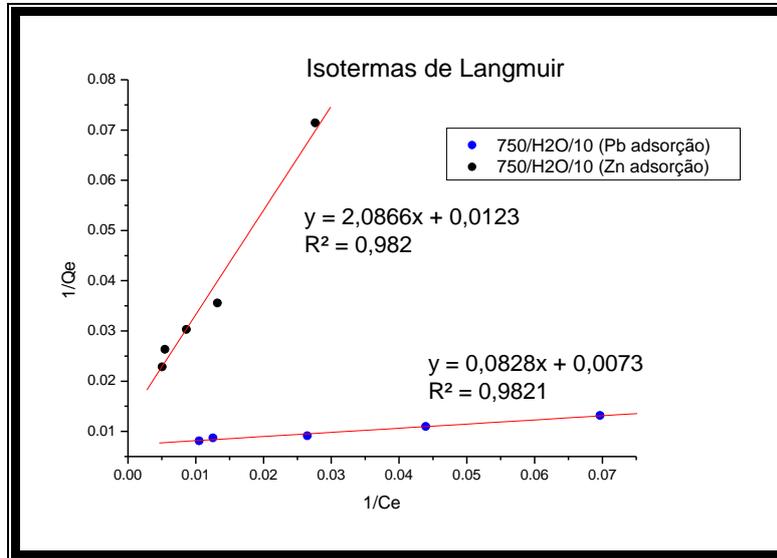


Figura 5-27: Modelo de Langmuir linearizado aplicado para adsorção de Zn e Pb no caso do carvão 750H2O/10.

5.5.3. Isotermas de adsorção para o carvão 950/CO₂/30

Os resultados indicam o modelo de Freundlich como o mais adequado na descrição da adsorção de Pb²⁺. O valor de K indicou uma capacidade de adsorção de 15,22 mg.g⁻¹. O valor do coeficiente de correlação confirma o comportamento linear para os dados conforme a tabela 5-5.

Tabela 5-5: Dados obtidos das isotermas de adsorção usando-se o adsorvente 950/CO₂/30

| Adsorção de Pb | | | |
|----------------|---------------------|------------|--------------------|
| Langmuir | | Freundlich | |
| Equação | $y=0,081x + 0,0074$ | Equação | $Y=0,1849x+2,7228$ |
| $Q_{(Max)}$ | 35,46 | K | 15,22 |
| Kl | 0,2842 | n | 5,4083 |
| R^2 | 0,9039 | R^2 | 0,9914 |

| Adsorção de Zn | | | |
|----------------|--------------------|------------|-------------------|
| Langmuir | | Freundlich | |
| Equação | $y=3,6572x+0,0031$ | Equação | $y=0,9057x-0,945$ |
| $Q_{(Max)}$ | 322,58 | K | 2,57 |
| Kl | 0,0008 | n | 1,1041 |
| R^2 | 0,9891 | R^2 | 0,9857 |

A figura 5-28 apresenta o gráfico Q_e versus C_e , mostrando a curva referente aos dados experimentais, a curva para a isoterma de Langmuir e a curva para a isoterma de Freundlich.

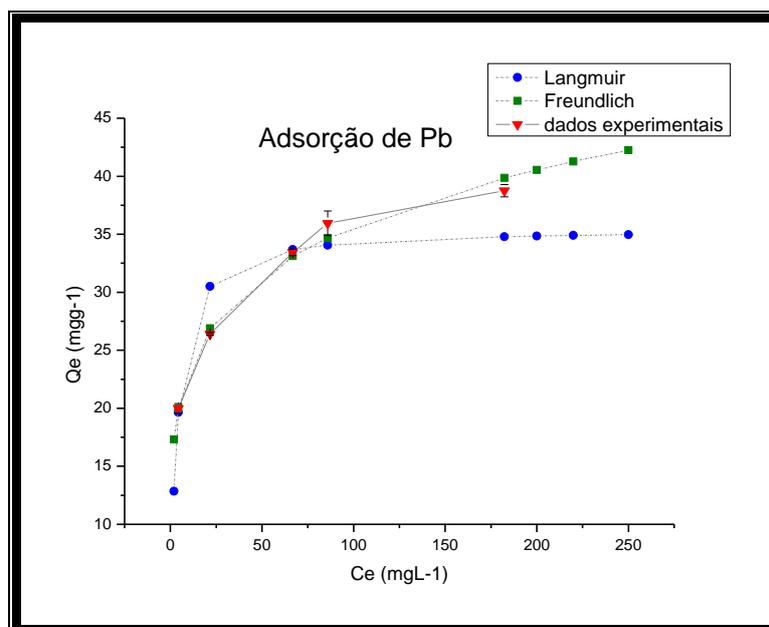


Figura 5-28: Dados do experimento de adsorção de Pb usando 950/CO₂/30 e modelos de Langmuir e Freundlich.

A figura 5-29 apresenta o gráfico mostrando os resultados para os dados de adsorção de chumbo segundo a equação da isoterma de Freundlich na forma linearizada.

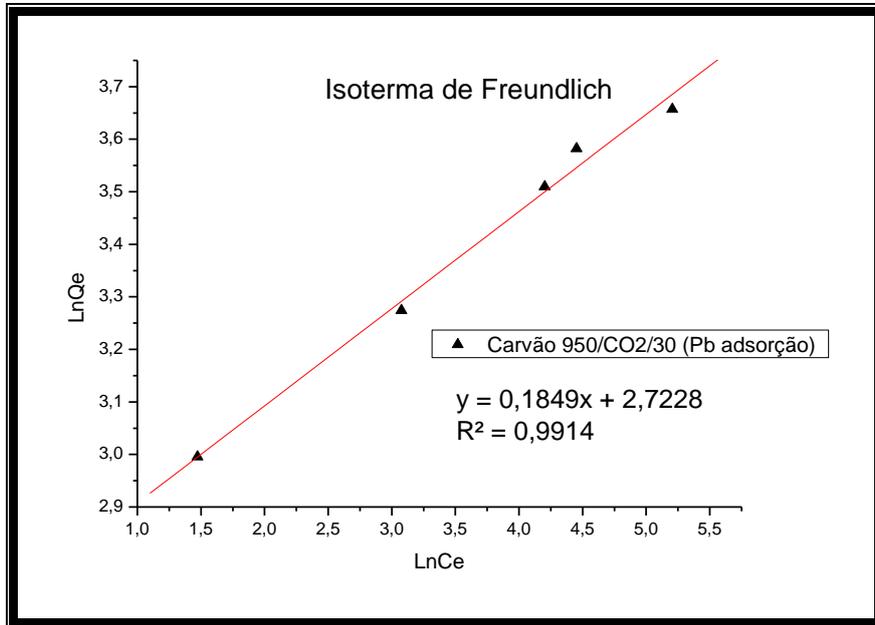


Figura 5-29: Isoterma segundo o modelo de Freundlich para os dados de adsorção de Pb sobre o carvão 950/CO2/30.

Os resultados dos ensaios referentes à adsorção de Zn^{2+} mostram que o modelo de Langmuir explica melhor o processo. O valor máximo de adsorção Q_{max} resultou igual a $322,6 \text{ mg.g}^{-1}$ resultando portanto a mais elevada de todos os casos aqui abordados. Os valores de RI estão entre 0,83 e 0,92 indicam um processo favorecido e que ocorre de forma espontânea pois ΔG resultou igual a $-9,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$. A figura 5-30 apresenta o gráfico mostrando os dados lançados segundo esta isoterma.

A figura 5-30 apresenta o gráfico Q_e versus C_e , mostrando a curva referente aos dados experimentais, e a curva traçada segundo a isoterma de Langmuir quando se utiliza os parâmetros experimentais.

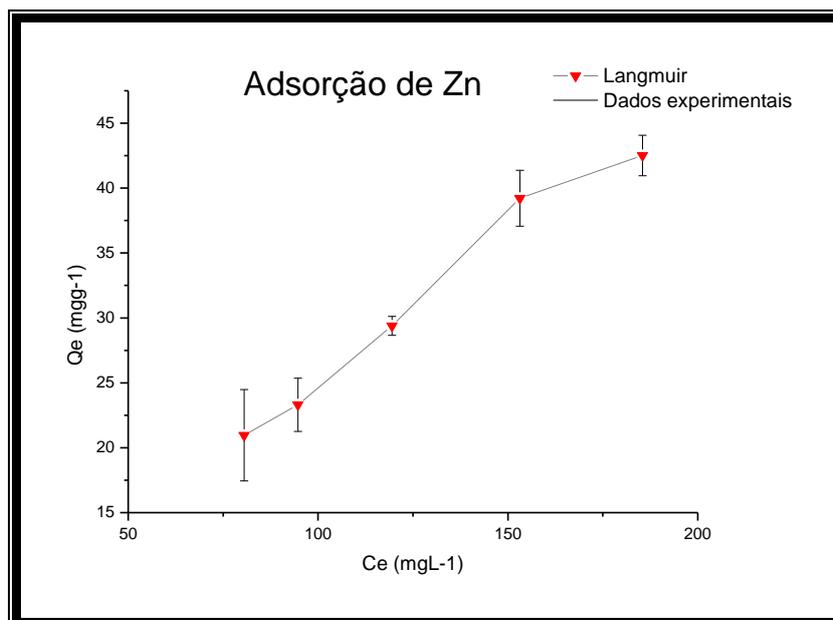


Figura 5-30: Dados do experimento de adsorção de zinco usando o carvão 950/CO2/30.

O valor de Q_{\max} ou Valor Máximo de adsorção pode estar extrapolado. Observando a figura 5-30, os dados experimentais não apresentam a saturação do adsorvente como nos experimentos anteriores. Possivelmente a falta de um ou mais pontos experimentais em concentrações de solução mais altas que 230mgL^{-1} resultem em resultados incorretos. Os próximos trabalhos de adsorção com as colunas de leito fixo poderão ajudar na confirmação desta isoterma. Se o valor Máximo de Adsorção estiver correto a coluna deverá ter capacidade de adsorção igual ou próxima do encontrado nesta isoterma.

Os resultados de adsorção geram a tabela 5-6 reúne os dados referentes à adsorção de chumbo e de zinco para os três carvões utilizados.

Tabela 5-6: Área superficial de cada adsorvente e capacidade máxima de adsorção para solução de Pb e Zn.

| | Synth | 750/H2O/10 | 950/CO2/30 |
|-------------------------|---|---|--|
| Área superficial | $639,5\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ | $476,5\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ | $84,2\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ |
| Q_{\max} de Pb | 4,32 | 136,98 | 15,22 |
| Q_{\max} de Zn | 4,68 | 81,30 | 322,58 |

Os modelos de isotermas têm como objetivo principal analisar a interação adsorvente – adsorbato de acordo com os resultados obtidos. Além disso o estudo fornece uma estimativa da capacidade máxima de adsorção de cada carvão para determinado adsorbato. A tabela 5-6 demonstra que o $Q_{(Max)}$ dos carvões produzidos da *Moringa* possuem resultados de adsorção melhores do que o carvão comercial. Estes dados também demonstram que não existe relação de área superficial (BET) com capacidade máxima de adsorção.

É possível que a interação entre os cátions e os adsorventes estejam relacionados à química de superfície do material. Outros resultados de carvões ativados também apresentam eficiência de adsorção não relacionada com a área superficial. Segundo Alvarenga, (2007) a quantidade de grupos superficiais desempenha papel considerável no processo de adsorção dos metais como Cu e Ni.

5.6. Estudo de Adsorção em coluna de Leito Fixo

Após a realização dos estudos em regime de batelada utilizando os carvões em pó da *Moringa oleifera* com faixa granulométrica $< 0,074\text{mm}$, foram realizados estudos com os carvões em colunas de leito fixo. Para tal foram usados os carvões 750/H₂O/10 ($Q_{(Max)}=136,98 \text{ mg.g}^{-1}$) para a adsorção de Pb e o carvão 950/CO₂/30 ($Q_{max}=322,58 \text{ mg.g}^{-1}$) para a adsorção de Zn.

O correto funcionamento da coluna de leito fixo exige que o carvão esteja numa faixa granulométrica relativamente maior para que não ocorra perda de carga e não haja obstrução à passagem homogênea da solução ao longo do leito. Além disso, o uso de um carvão de granulometria menor pode resultar no carreamento das próprias partículas de carvão para o efluente. As colunas de leito fixo foram montadas com os carvões em granulometria maior do que a usada nos ensaios de batelada.

Cada coluna foi projetada de acordo com os resultados das isotermas de adsorção feita para cada material adsorvente com seus respectivos adsorbatos. A coluna contendo o carvão 950/CO₂/30gv não mostrou resultados satisfatórios, uma vez que já no primeiro volume de eluição (50mL) detecta-se uma concentração elevada de Zn^{2+} ($61,62 \text{ mg.L}^{-1}$), conforme a tabela 8-9 do anexo. Este resultado contradiz os resultados dos experimentos em regime de batelada e confirma questão de que a falta de

experimentos em concentrações mais elevadas de zinco poderia resultar em extrapolação do Valor máximo de adsorção.

A figura 5-31 apresenta os resultados mostrando a curva de trespasse e a curva dos valores de pH em cada volume de eluição, para a adsorção de Pb^{2+} sobre o carvão 750/H₂O/10gv . Um volume de 5L de uma solução de $Pb(NO_3)_2$ 80,71 mg.L⁻¹ foi eluída através de uma coluna contendo o carvão 750/H₂O/10. A solução teve o pH ajustado para 5,00 (± 0,05) utilizando-se HNO₃ e NaOH (0,1 mol.L⁻¹ e 0,01 mol.L⁻¹).

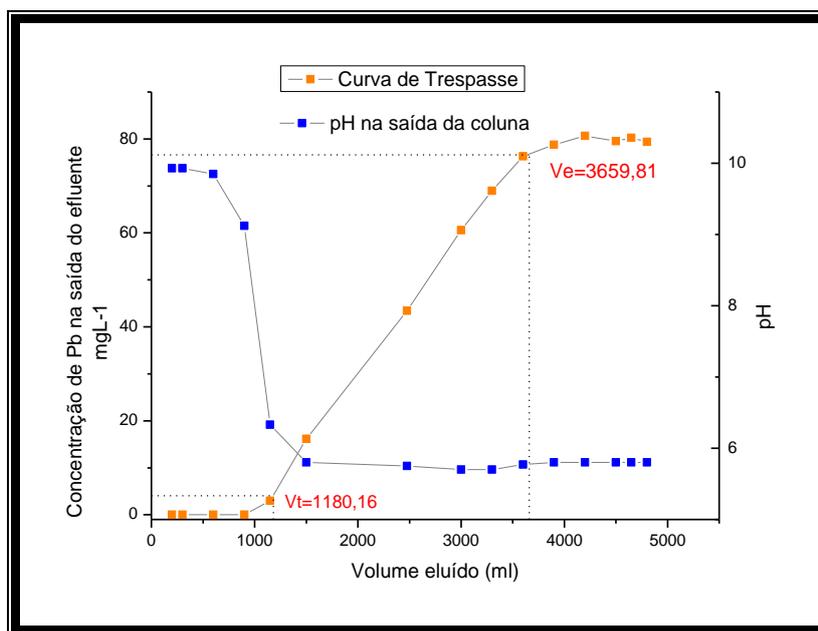


Figura 5-31: Curva de Trespasse e de pH para a coluna de leito fixo usando o carvão 750/H₂O/10 referente à remoção de Pb^{2+} .

Quando a concentração da solução eluente na saída da coluna atinge 5% do valor da concentração da solução inicial (entrada da coluna), tem-se o chamado ponto de trespasse (P_T). Este valor neste caso é de 4,03 mg.L⁻¹ , e no experimento corresponde ao volume de eluição de 1180,16 mL. Este volume é denominado volume de trespasse. Quando o valor da concentração da solução eluente atinge 95% do valor da concentração na entrada da coluna tem-se o chamado ponto de exaustão (P_e), que neste caso corresponde a 76,67 mg.L⁻¹ . O volume de exaustão resultou igual a 3659,81 mL, ou seja, o volume referente ao ponto de exaustão.

O pH da solução na saída da coluna tornou-se elevado como ocorrido nos testes de PCZ. O pH de saída se estabelece próximo de 9,80 até aproximadamente 600 ml. A

partir do volume de 900 ml o pH começa a diminuir para 9,12. À medida que a coluna de carvão se satura o pH diminui aproximando-se do valor do pH inicial da solução de Pb^{2+} .

Tabela 5-7: Dados da curva de trespasse da Coluna de Leito fixo usando carvão 750/H₂O/10 e solução de Pb^{2+} .

| Dados da curva de Trespasse | |
|------------------------------------|--------------------------|
| V_{eluido} | 4800 ml |
| M_{total} | 387,41 mg |
| Q_{total} | 174,82 mg |
| Q_{eq} | 87,41 mg.g ⁻¹ |

Para a coluna referente ao carvão 750/H₂O/10 observa-se que o valor de 87,4 mg.g⁻¹ para o Q_{eq} é menor do que 136,98 mg.g⁻¹ que é o $Q_{máx}$ obtido nos ensaios de adsorção em regime de batelada.

5.7. Projeto para coluna de leito fixo em escala industrial.

O projeto para a coluna em escala industrial envolveu o uso dos dados obtidos através da coluna de adsorção de Pb com o carvão 750/H₂O/10 aplicando-os à linearização do modelo de Thomas. A figura 5-32 apresenta a reta referente aos dados experimentais aplicados ao modelo de Thomas, na sua forma linearizada.

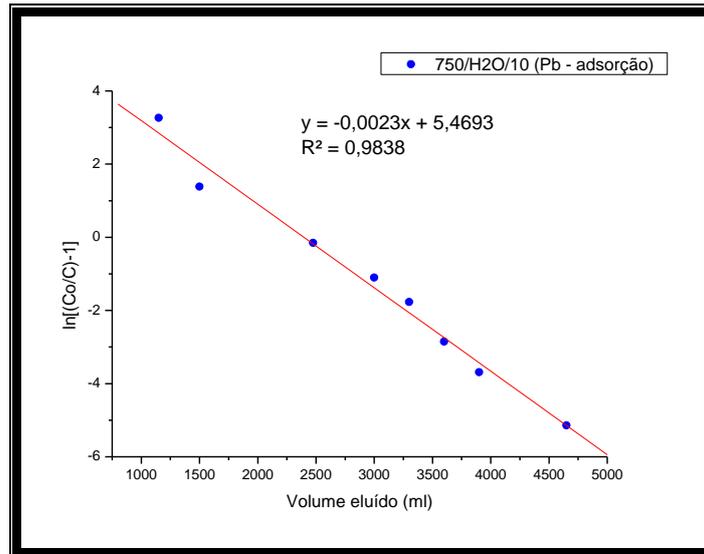


Figura 5-32: Curva $\ln[(C_0/C)-1]$ versus Volume para aplicação do modelo de Thomas na adsorção de Pb^{2+} sobre o carvão 750/H₂O/10.

Utilizando-se os valores de Q e C_0 ($5\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ e $80,71\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) nas expressões dos coeficientes angular e linear do modelo, e tendo em vista os seus valores obtidos através da reta, obtem-se Q_{\max} e K_{TH} .

Coeficiente angular

$$\frac{K_{TH} C_0}{Q}$$

(5.1)

Coeficiente Linear

$$\frac{K_{TH} Q_{\max} M}{Q}$$

(5.2)

Q resulta igual a $95,96\text{ml}/\text{min}$ e K_{TH} resulta igual a $0,1424$.

Tabela 5-8: Modelo de Thomas aplicado aos resultados da Coluna de Leito fixo

| Modelo de Thomas | | | |
|-------------------------|------------|----------|--------|
| Adsorvente | Q_{\max} | K_{TH} | R^2 |
| 750/H ₂ O/10 | 95,9624 | 0,1424 | 0,9838 |

Os resultados da equação de Thomas são importantes para calcular a massa necessária para tratar um efluente industrial (em uma ETE) ou até mesmo para tratamento de água de consumo humano (em uma ETA) usando os valores de K_{TH} e Q_{max} obtidos no projeto da coluna.

Para simular um projeto da coluna de leito fixo utilizada, alguns valores de vazão (Q) e de tempo de regeneração industrial foram utilizados tendo como fontes Von Sperling, 2005 e Pereira, 2009, respectivamente. A vazão de uma indústria siderúrgica segundo Von Sperling, (2005), esta entre 8 e 50 m³ por tonelada dia com um tempo de regeneração a cada 120 horas conforme Pereira, 2009. Se considerarmos que a usina produz 1 tonelada por dia gerando então 50m³dia⁻¹, o volume tratado será de 150m³ até que a coluna possa ser regenerada. Na saída da coluna o efluente pode conter no máximo de 0,5 mg.L⁻¹ de chumbo, conforme a Resolução CONAMA n°397. Três diferentes valores de C_o (15,00; 30,00 e 80,71 mg.L⁻¹) foram usados para calcular a quantidade necessária de carvão usando a equação do modelo, rerepresentada na equação (5.3).

$$\frac{C}{C_o} = \frac{1}{1 + e^{\frac{K_{TH}}{Q}(Q_{max} M - C_o V)}} \quad (5.3)$$

A tabela 5-9 apresenta os resultados dos cálculos feitos.

Tabela 5-9: Massa de carvão 750/H2O/10 necessária para tratar a vazão da indústria em diferentes concentrações do efluente de Pb.

| C_o (mgL ⁻¹) | C final(VMP) | Massa (kg) |
|----------------------------|--------------|------------|
| 15,00 | 0,50 | 86,40 |
| 30,00 | 0,50 | 104,00 |
| 80,71 | 0,50 | 211,30 |

*VMP: Valor Maximo Permitido

Para calcularmos a altura e volume da coluna para tratar o efluente contendo 80,71mgL⁻¹ usam-se as expressões seguintes .

Para a taxa de aplicação superficial:

$$TAS = \frac{Q}{A} \quad (5.4)$$

onde

- TAS: taxa de aplicação superficial ($\text{m}^3/\text{m}^2 \text{ dia}$)
- Q: vazão do efluente pela coluna experimental ($\text{m}^3 \text{ dia}^{-1}$)
- A: área da coluna experimental (m^2)

A taxa de aplicação superficial é de $11,69 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ dia}$. Usando o resultado do TAS podemos usar a mesma expressão aplicando desta vez os dados da vazão industrial para determinar a área necessária.

A área necessária para uma coluna de escala industrial com vazão de $50 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$ e concentração inicial de Pb ($80,71 \text{ mgL}^{-1}$) será de $4,27 \text{ m}^2$ com um diâmetro de $2,34 \text{ m}$.

A altura da coluna h é calculada usando-se a área A encontrada e o volume que a massa de adsorvente vai ocupar. O volume por sua vez é calculado a partir da densidade do material ($1,3 \text{ gcm}^{-3}$) e da massa de carvão utilizado na coluna ($211,30 \text{ kg}$).

$$h = \frac{v}{A} \quad (5.5)$$

Com isso, obtém-se $3,80 \text{ m}$ para a altura e $2,34 \text{ m}$ para o diâmetro da coluna com um volume de $16,25 \text{ m}^3$.

A figura 5-33 ilustra as dimensões da coluna a ser utilizada, e as características operacionais do processo.

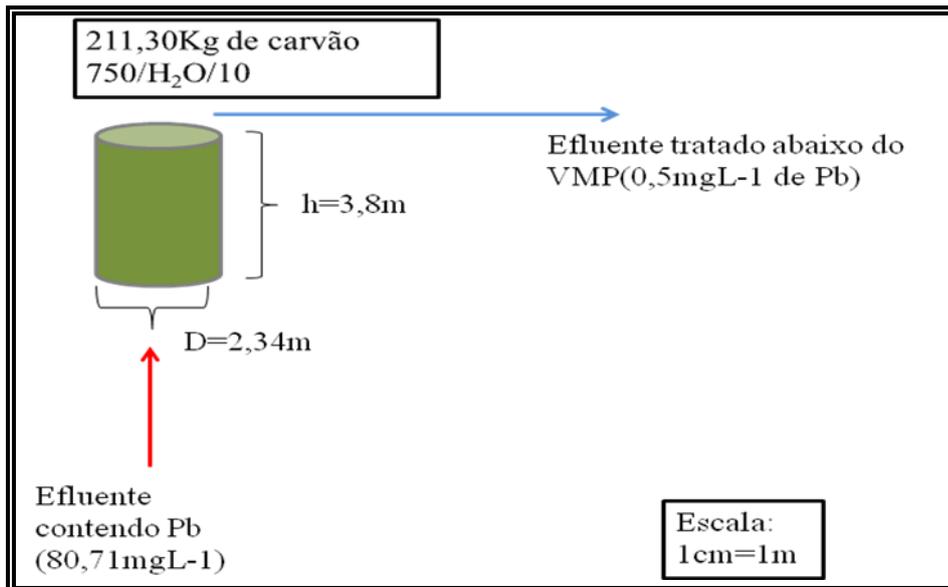


Figura 5-33: Ilustração de uma coluna para tratar 250m³ efluente industrial com vazão de 50m³ .dia⁻¹

6. Conclusões e Sugestões

Os ensaios de BET resultaram em áreas específicas superficiais em torno de $415 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para o carvão 750/H₂O/10, entre 47 e $84 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para o carvão 950/CO₂/30 e de $640 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para o carvão ativado comercial da marca Synth. Portanto, para o primeiro carvão obteve-se provavelmente o desenvolvimento da estrutura de poros. A baixa área superficial para o terceiro não evidencia tal fato, e isto pode estar relacionado com o fluxo de CO₂ empregado ($15 \text{ cm}^3 \cdot \text{seg}^{-1}$), que pode ter sido insuficiente para a efetiva ativação. Através dos testes de BET também observa-se que a granulometria da matéria prima interfere muito pouco na área superficial resultante, e os fatores mais importantes sendo o fluxo de gás ativante e o tempo de ativação.

Os carvões da Moringa possuem o PCZ em pH em torno de 9,50, o que indica que para meios com valores de pH acima deste tem-se a situação ideal para adsorção de cátions pois a carga superficial do carvão é predominantemente negativa. Porém os resultados revelaram que mesmo em valores de pH abaixo do PCZ (meios contendo Pb²⁺ com pH 5,00, e contendo Zn²⁺ com pH 6,50) os resultados de adsorção são satisfatórios. Por outro lado, tendo em vista o PCZ dos carvões da Moringa, provavelmente esses constituirão boas opções para o tratamento complementar final de sistemas que utilizem processos de precipitação química como tratamento principal, e onde normalmente o pH final do efluente possui valores elevados (meios fortemente alcalinos).

Os carvões da Moringa apresentaram boa capacidade de adsorção de Pb²⁺ e de Zn²⁺, a partir de soluções aquosas. O equilíbrio do processo é atingido rapidamente (em 10 minutos) para os dois cátions, o que denota uma cinética favorável para o processo de adsorção. A elevação do pH durante o processo pode também contribuir para a adsorção, pois desta forma a superfície do adsorvente adquire em termos de carga uma situação mais favorável, do ponto de vista eletrostático, para adsorção de cátions. Não houve correlação entre eficiência de adsorção dos metais pesados e área superficial. É possível que a natureza e concentração de grupos funcionais superficiais podem estar sendo prioritários na definição do processo de adsorção. Apesar dos resultados de FTIR não serem conclusivos quantitativamente, pode-se observar nos espectros a presença de bandas denotando maior diversidade de grupos superficiais nos carvões derivados da

Moringa oleifera. Na superfície dos carvões da Moringa encontram-se presentes principalmente grupos hidroxila, carboxílicos e carbonila.

A melhor eficiência de adsorção foi encontrada para o carvão 750/H₂O/10<200 no processo de adsorção de zinco, com Q_{\max} de 137,00mg g⁻¹. O mesmo carvão, no caso da adsorção de chumbo apresentou Q_{\max} de 81,30mg g⁻¹.

O estudo de coluna de leito fixo usando o carvão 750/H₂O/10 gv mostrou resultados de adsorção inferiores aos dos ensaios em regime de batelada, Q_{eq} igual a 87,5mg g⁻¹. Apesar disso o resultado é ainda satisfatório e pode ser utilizado em projetos para colunas de tratamento de efluentes com o objetivo de reter o chumbo dissolvido.

Sugestões

- Produzir o carvão em forno de marcas análogas ao Lindberg/Blue- M, Thermo, usando reator de tubo de quartzo para produção mais rápida e precisa dos carvões.
- Produzir o carvão da Moringa 950/CO₂/30 com fluxos maiores do 15cm³ seg⁻¹ para avaliar se realmente o fluxo de CO₂ pode resultar em melhora da área superficial.
- Produção do carvão na forma de pellets para uso ou mesmo para adequação em colunas de leito fixo.
- Produzir o carvão ativado com vapor de água em tempos maiores de ativação.

7. Referências Bibliográficas

Abdel-Nasser, A e El-Hendawy. Surface and adsorptive properties of carbons prepared from biomass. **Journal. Applied Surface Science**, V. 252, n. 2, p 287-295, 2005

AGUIAR, M. R. M.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 25, n. 6b, Dec. 2002.

Aleixo, L, M. Voltametria; Conceitos e Técnicas. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. Março de 2003. 21 Páginas. Disponível em: <http://chemkeys.com/br/2003/03/25/voltametria-conceitos-e-tecnicas/>. Acesso em 03/05/2010

Alvarenga, W, F. PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DA PALHA DO MILHO E SUA APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS. 2007. 99 Páginas. Dissertação de Mestrado em Ciências, Área de Química (Química dos Materiais) (DCNAT/UFSJ – FIQUINE Física Química e Neurociência), UFSJ, São João del Rei MG, 2007.

Attia, A, A. Girgis, B,S. Fathy, N, A. Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H₃PO₄ activation: Batch and column studies. **Dyes and Pigments**, v. 76, No.1, p. 282 – 289, 2008.

Barros, A, R, B, B. REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM ÁGUA UTILIZANDO DIVERSOS ADSORVENTES. 2001. 105 páginas. Dissertação de mestrado Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis, 2001.

Bezerra, A. M. E. Momenté, V.G.; Medeiros Filho, S. Germinação de sementes e desenvolvimento de plântulas de moringa (*Moringa oleifera* Lam.) em função do peso da semente e do tipo de substrato. **Horticultura Brasileira**, Brasília, Volume 22, n.2, p.295-299, abril-junho 2004.

Claudino, A. DETERMINAÇÃO DE ÍONS DE METAIS TRAÇO (Cu^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+}) POR VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO EM ÁGUA DO MAR DA BAÍA NORTE DA GRANDE FLORIANÓPOLIS. 2003. 53 paginas. Dissertação (Mestrado em Química). UFSC, 2003.

Deliyanni, E.A. Peleka, E, N. Matis, K, A. Removal of zinc ion from water by sorption onto iron-based nanoadsorbent. **Journal of Hazardous Materials**. v. 141, n. 1, p.176–184, 2007.

Di Natale, F; Erto, A; Lancia, A; Musmarra, D. Experimental and modelling analysis of As(V) ions adsorption on granular activated carbon. **Water Research**, Volume 42, Issue 8-91, Pages 2007 – 2016, 2008.

Duruibe, J. O.; OGWUEGBU M. O. C.; EGWURUGWU J. N. Heavy metal pollution and human biotoxic effects. *International Journal of Physical Sciences* v.2, n.5, p.112-118, 2007.

Fernandes, R. ADSORVENTES ALTERNATIVOS PARA REMOÇÃO DE FENOL EM SOLUÇÃO AQUOSA. 2005. 91 páginas. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UFSC, Florianópolis, 2005.

Ferreira, P. M. P; Farias, D. F; Oliveira, J. T A; Carvalho, A. F. U. *Moringa oleifera*: bioactive compounds and nutritional potential. **Rev. Nutrição**, v.21, n.4, p. 431-437, 2008.

Francischetti, J. Remoção de Metais Pesados em Efluentes Líquidos Através da Filtração Adsorviva. 2004. 91 páginas. Dissertação de Mestrado Pós-Graduação em Engenharia Química – UFSC. Florianópolis – SC, 2004.

Fungaro, D. A; Silva, M. G. Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais em água. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 25, n. 6b, Dec. 2002.

Gahyva, DL, C. Crenitte, PA, P. Caldana, ML. Hage, SR, V. Caracterização das alterações de linguagem em crianças com histórico de intoxicação por chumbo. **Pró-Fono Revista de Atualização Científica**. v20,(1), páginas 55-60, jan-mar, 2008.

Golin, D, M. Pawlowski, U. REMOÇÃO DE CHUMBO DE LÍQUIDO ATRAVÉS DE ADSORÇÃO UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO GRANULADO DE BABAÇU. In: 25º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, setembro de 2009, Brasil, Recife/PE.

Guimarães, I. S. Oxidação de carvões ativados de endocarpo de coco da baía com soluções de HNO₃ e uma investigação sobre o método de Boehm. 2006. 81 folhas. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Paraíba (Programa de Pós-graduação em química), UFPb-João Pessoa, 2006.

Gur-Reznik, S. Katz, I. Dosoretz, C, G. Removal of dissolved organic matter by granular-activated carbon adsorption as a pretreatment to reverse osmosis of membrane bioreactor effluents. **Water Research**, Volume 42, Issue 6-71, 2008, Pages 1595 – 1605.

Han, R.; Zhang, J. Zou, W. Xiao, H. Shi, J. Liu, H. Biosorption of copper(II) and lead(II) from aqueous solution by chaff in a fixed-bed column. **Journal of Hazardous Materials**, v. 133, n. 1-3, p. 262-268, 2006.

Huang, W, J. Cheng, B, L. Cheng, Y, L. Adsorption of microcystin-LR by three types of activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, Volume 141, Issue 1, 2007, Pages 115 – 122.

IBGE. 2000. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Pesquisa Nacional de Saneamento Básico, 2000. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pnsb/default.shtm>. acessado em 18/03/2010.

Ivancev-Tumbas, I. Hobby, R. Kuchle, B. p-Nitrophenol removal by combination of powdered activated carbon adsorption and ultrafiltration – comparison of different operational modes. **Water Research**, Volume 42, Issue 15, 2008, Pages 4117 – 4124.

Karnitz Jr, O. Modificação química do bagaço de cana e celulose usando anidrido do EDTA. Uso destes materiais na adsorção de metais pesados em solução aquosa. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – PROAGUA/UFOP, Ouro Preto, 2007.

Koury, J, C. Donangelo, C, M. Zinco, estresse oxidativo e atividade física. **Rev. Nutr.**, Campinas, v.16, n.(4), páginas 433-441, out/dez, 2003.

Lei 6938. 1981. Política Nacional do Meio Ambiente, Lei 6938 de 31 de Agosto de 1981. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L6938.htm. acesado em: 18/03/2009.

Mafra, D. Cozzolino, S, M, F. Importância do zinco na nutrição humana. **Rev. Nutr.** Campinas, volume17 número(1), 79-87, jan./mar, 2004.

Malkoc, E. Nuhoglu, Y. Dundar, M. Adsorption of chromium (VI) on pomace-An olive oil industry waste: Batch and column studies. **Journal of Hazardous Materials**, v.138, n. 1-2, páginas 142-151, 2006.

Matos, A, T. Cabanelas, C, F, G. Cecon, P, R. Brasil, M, S. Mudado, C, S. Efeito da concentração de coagulantes e do pH da solução na turbidez da água, em recirculação, utilizada no processamento dos frutos do cafeeiro. **Engenharia Agrícola**. Volume 27, n.2, páginas 544-551, 2007.

Melo, C, R. SÍNTESE DE ZEÓLITA TIPO 5A A PARTIR DE CAULIM PARA ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS DE SOLUÇÕES AQUOSAS. 2009. 89 páginas. Dissertação de Mestrado Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. UFSC, Florianópolis, 2009.

Mezzari, I, A. Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas. 2002. 117 folhas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – EQA/UFSC, Florianópolis, 2002.

Miranda, M, N, N. Propriedades Estruturais de Misturas Ternárias de Sólidos. 2002. 133 páginas. Dissertação de Mestrado Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, Campinas SP, 2002.

MMA-Ministério do Meio Ambiente. 2005. Conama-Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução nº357 de 17 de março de 2005. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. acessado em: 15/03/2009.

Moreira, F, R. Moreira, J. A cinética do chumbo no organismo humano e sua importância para a saúde. **Ciência & Saúde Coletiva**. Volume 9, número(1), páginas 167-181, 2004.

Moreira, M, F, R. Neves, E, B. Uso do chumbo em urina como indicador de exposição e sua relação com chumbo no sangue. **Cad. Saúde Pública, Rio de Janeiro**, volume 24, número (9), páginas 2151-2159, setembro de 2008.

MS-Ministério da Saúde. 2004. Portaria nº518 de 25 de Março de 2004. Disponível em: <http://dtr2001.saude.gov.br/sas/PORTARIAS/Port2004/GM/GM-518.htm>. acessado em 16/03/2009.

Murillo, R. Navarro, M. V. Garcya, T. Lopez, M. Callen, M. S. Aylon, E. Mastral, A, M. Production and Application of Activated Carbons Made from Waste Tire. **Industrial and Engineering Chemistry Resource**, v. 44, Páginas 7228 – 7233, 2005.

Nasrin, R, K. Campbell, M. Sandi, G. Golaz, J. Production of Micro- and Mesoporous Activated Carbon from Paper Mill Sludge. **Carbon**, Volume38, Issue 14, 2000, Pages 1905-2045.

Neeb, R. Stripping Voltammetry: Monograph. Switzerland: Metrohn AG, 1989. 18 páginas.

Nóbrega, S, W. Rodrigues, C, C. Alves, A, C, M. Lima, L, K, S. TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS CONTAMINADAS COM CHUMBO POR ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO. In: 25º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental., setembro de 2009, Brasil, Recife/PE.

Nunes, A. A. Produção de adsorvente a partir de resíduo sólido da produção de biodiesel de óleo de café. 2008. 90 paginas. Dissertação (mestrado em engenharia química). UFMG. 2008.

Ohlweiler, O, A. Fundamentos de análise instrumental. Rio de Janeiro: Livros técnicos e científicos editora S.A, 1981, 486p.

Oliveira, A, H, A. Remoção de Pb(II) e CR (VI) de efluentes industriais utilizando resíduos de Ipê (*Tabebuia spp.*), Maçaranduba (*Manilkara spp.*) e Pequiá (*Caryocar spp.*). 2008. 50 folhas. Dissertação de Mestrado - Instituto de Química – Programa de pós-graduação em química, Universidade de Brasília, Brasília, 2008.

Padula, N, A, M, R. Abreu, M, H. Miyazaki, L, C, Y. Tomita, N, E. Intoxicação por chumbo e saúde infantil: ações intersetoriais para o enfrentamento da questão. **Cad. Saúde Pública**. Volume 22, numero (1): 163-171, 2006.

Pasqualini, A. ESTUDO DE CASO APLICADO A GALVANOPLASTIA. 2004. 138 folhas. Tese (Pós-Graduação em Engenharia de Produção). Universidade Federal de Santa Catarina, 2004.

Paterniani, J, E, S. Mantovani, M, C. Sant'Anna, M, R. Uso de sementes de *Moringa oleifera* para tratamento de águas superficiais. **Revista brasileira de engenharia Agrícola e Ambiental**. vol.13, n.6, pp. 765-771, 2009.

Pereira, F, V. Gurgel, L, V, A. Aquino, S, F. Gil, L. Removal of Zn²⁺ from Electroplating Wastewater Using Modified Wood Sawdust and Sugarcane Bagasse.

JOURNAL OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING, Vol. 135, No. 5, May 1, 2009, Páginas 341-350.

Pereira, F, V. REMOÇÃO DE ÍONS ZINCO (II) DE EFLUENTES DERIVADOS DE PROCESSOS DE GALVANOPLASTIA UTILIZANDO REJEITOS DE FIBRAS VEGETAIS MODIFICADAS QUIMICAMENTE. 2008. 131 paginas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). UFOP, Ouro Preto MG, 2008.

Pereira, M, Fe. Soares, S, F. Órfão, J, J, M. Figueiredo, J, L. Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups. **Water Research**, Volume 41, Issue 4, 2003, Pages 811–821.

Peruzzo, L, C. INFLUÊNCIA DE AGENTES AUXILIARES NA ADSORÇÃO DE CORANTES DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA TÊXTIL EM COLUNAS DE LEITO FIXO. 2003. 93 Páginas. Dissertação de Mestrado (Pós-graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina), UFSC, Florianópolis - SC, 2003.

Pollard, S. J.T. Thompson, F. E. McConnachie, G. Microporous carbons from Moringa oleifera husks for water purification in less developed countries. **Water Research**. Volume 29, Issue 1, 1995 Pages.337-347.

Reynolds, T, D. Richards, P, A. Unit operations and process in environmental engineering. Boston, M A: PWS Publishing Company, 1996, p. 350-375.

Sapelli, E. Parâmetros físico-químicos das reações de Zn^{2+} e Cd^{2+} com 8-hidroxiquinolina acompanhado por espectrofluorimetria em meio micelar. 2006. 75 páginas. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química- Programa de Pós Graduação em Química, UFSC. Florianópolis SC. 2006.

Schwanke, R, O. Determinação da difusividade de hidrocarbonetos aromáticos em zeólitas Y por métodos cromatográficos. 2003. 115 folhas. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PPGEQ, Universidade Federal de Santa Catarina. UFSC, 2003.

Silverstain, R, M. Bassler, G, C. Morrill, T, C. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos.V edição. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan. Trad; Alencastro, R, B. 1994, 387 Páginas.

Skoog, D, A. West, Donald M. James Holler, F. Crouch, Stanley R. Fundamentals of analytical chemistry 8ª edição, 2006. Páginas 630 a 666.

Souza, D. Machado, S, A, S. Avaca, L, A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 26, n. 1, Jan. 2003.

Stylianou, M, A. Hadjiconstantinou, M, P. Inglezakis, V, J. Moustakas, K. G. Loizidou, M, D. Use of natural clinoptilolite for the removal of lead, copper and zinc in fixed bed column. **Journal of Hazardous Materials**, v. 143, n. 1-2, páginas. 575-581, 2007.

Swiatkowski. Andrzej; Szymanski. Grzegorz; Biniak. Stanislaw. Adsorption from Aqueous Solutions of Selected Heavy Metal Cations on Chemically Modified Activated Carbon. **Fundamentals of Adsorption**. M. D. Lê Van (ed), Kluwer Academic Publishers Boston Massachusetts, 1998.

Teixeira, V, G. Coutinho, F, M, B. Gomes, A, S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas a base de divinilbenzeno. **Química Nova**, Vol. 24, N° 6, 2001, Páginas 808-818.

Valdés, H. Sánches – Polo, M. Rivera – Utrilla, J. Zaror, C.A. Effect of Ozone Treatment on Surface Properties of Activated Carbon. **Langmuir**, Volume 18, Issue 6, Pages 2111 – 2116, 2002.

Versiani, L, C, F. Caracterização das propriedades coagulantes e adsorventes de íons Cd(II) em soluções aquosas apresentadas por biomateriais derivados da *Moringa oleifera*. 2008. 109 paginas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). UFOP, Ouro Preto MG, 2008.

Vilar, Vitor J.P. Botelho, Cidália M.S. Boaventura, Rui A.R. Methylene blue adsorption by algal biomass based materials: Biosorbents characterization and process behavior. **Journal of Hazardous Materials**, Volume 147, Issue 1-2, Pages 120 – 132, 2007.

Von Sperling, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 3º Ed, Belo Horizonte: UFMG, 2005. 452 p.

Warhurst, A, M. McConnachie, Mc. Gordon, L. Pollard, S, Simon J, T. Characterisation and applications of activated carbon produced from *Moringa oleifera* seed husks by single-step steam pyrolysis. **Water Research**. V. 31. N. 4. Pages 759-766, 1997(b).

Warhurst, A, M. Fowler, G, L. Connachie, Mc. Pollard, S, J, T. Pore Structure and Adsorption Characteristics of Steam Pyrolysis Carbons From *Moringa Oleifera*. **Carbon**. V.35. n. 8. p1039-1045. 1997(a)

8. Anexos

Tabela 8-1: Etapas de produção do carvão 750/H2O/10.

| Etapa | Passo |
|--|---|
| 1° Preparação da atmosfera inerte | 1. Reator é aquecido na mufla até 200°C sob fluxo de N ₂ (15cm ³ s ⁻¹). |
| 2° Formação da atmosfera inerte | 2. Mantém se a temperatura em 200°C e o fluxo de N ₂ por mais dez minutos. |
| 3° Pirólise | 3. Após dez minutos conecta se a tubulação de N ₂ com a trompa ligada ao balão aquecido e ajusta a mufla para 750°C. |
| 4° Ativação | 4. Manter a temperatura de 750°C por mais dez minutos após ser atingida. |

Tabela 8-2: Etapas de produção do carvão 950/CO2/30.

| Etapa | Passo |
|--|--|
| 1° Preparação da atmosfera inerte | 1. Reator é aquecido na mufla até 200°C sob fluxo de N ₂ (15cm ³ s ⁻¹). |
| 2° Formação da atmosfera inerte | 2. Mantém se a temperatura em 200°C e o fluxo de N ₂ por mais dez minutos. |
| 3° Pirólise | 3. Após dez minutos abre se a válvula de CO ₂ junto com a válvula de N ₂ no fluxo de 15cm ³ s ⁻¹ e ajusta a temperatura da mufla para 950°C. |
| 4° Ativação | 4. Fecha se a válvula de N ₂ e deixa correr o fluxo de CO ₂ na temperatura de 950°C por mais trinta minutos |

após ser atingida.

Tabela 8-3: Comparação dos dados do peneiramento para o carvão da *Moringa oleifera* em granulometria retirada do reator.

| Granulometria do carvão | | | |
|--------------------------------|----------------|-------------------------|-----------------------------|
| Malha | peso(g) | % retida simples | Escala Richards (mm) |
| 10mesh | 0,08 | 2,34 | +1,68 -1,00 |
| 18mesh | 0,37 | 10,85 | +1,00mm -0,595 |
| 28mesh | 1,16 | 34,01 | +0,595mm -0,420 |
| 35mesh | 1,03 | 30,20 | +0,420mm -0,297 |
| 48mesh | 0,3 | 8,79 | +0,297mm -0,210 |
| 65mesh | 0,22 | 6,45 | +0,210mm |
| 65>x≥100mesh | 0,25 | 7,33 | 0,210 > x ≥ 0,149mm |

Tabela 8-4 : Resultados da variação do pH da solução de Zn e a concentração de espécies dissolvidas na solução.

| Amostras | pH | Valores médios da concentração (mgL⁻¹) |
|-----------------------|-----------|--|
| Zn sem filtrar | 4,50 | 96,45 ± 0,6104 |
| Zn filtrado | 4,50 | 91,37 ± 0,4522 |
| Zn filtrado | 5,00 | 89,80 ± 0,5816 |

| | | |
|--------------------|------|----------------|
| Zn filtrado | 5,50 | 89,45 ± 0,2761 |
| Zn filtrado | 6,00 | 90,68 ± 1,7861 |
| Zn filtrado | 6,50 | 89,06 ± 0,6831 |
| Zn filtrado | 7,00 | 77,82 ± 1,0337 |
| Zn filtrado | 7,50 | 18,97 ± 0,9871 |
| Zn filtrado | 8,00 | 5,34 ± 0,2424 |

Tabela 8-5: Resultados da variação do pH da solução de Pb e a concentração de espécies dissolvidas na solução.

| Amostras | pH | Valores médios de concentração (mgL⁻¹) |
|-----------------------|-----------|--|
| Pb sem filtrar | 4,00 | 19,37 ± 0,3854 |
| Pb filtrado | 4,00 | 15,25 ± 0,1742 |
| Pb filtrado | 4,50 | 14,73 ± 0,2095 |
| Pb filtrado | 5,00 | 14,80 ± 0,0893 |
| Pb filtrado | 5,50 | 13,54 ± 0,0469 |
| Pb filtrado | 6,00 | 10,84 ± 0,0195 |
| Pb filtrado | 6,50 | 6,48 ± 0,1140 |
| Pb filtrado | 7,00 | 0,97 ± 0,0584 |

Tabela 8-6: Resultados da influencia do pH na adsorção de espécies solúveis de Pb nos adsorventes em estudo.

| pH | Carvão | Carvão | Carvão |
|------------|------------------------------|------------------------------|---------------------|
| | 750/H₂O/10 | 950/CO₂/30 | Synth |
| | Adsorção (%) | Adsorção (%) | Adsorção (%) |
| 4,0 | 85,98 | 39,60 | 6,45 |
| 4,5 | 84,12 | 40,80 | 14,34 |
| 5,0 | 87,50 | 42,57 | 17,71 |

Tabela 8-7: Taxa de remoção de Chumbo em função da relação massa/volume.

| Synth | | 950/CO₂/30 | | 750/H₂O/10 | |
|---|----------------------|---|----------------------|---|----------------------|
| Concentração de adsorvente (gL⁻¹) | Adsorção em % | Concentração de adsorvente (gL⁻¹) | Adsorção em % | Concentração de adsorvente (gL⁻¹) | Adsorção em % |
| 0,10 | 1,68 | 0,01 | 1,22 | 0,30 | 3,34 |
| 0,50 | 12,67 | 0,05 | 4,33 | 0,40 | 13,91 |
| 1,00 | 18,03 | 0,07 | 6,85 | 0,50 | 19,51 |
| 5,00 | 78,01 | 0,10 | 15,29 | 1,0 | 84,26 |
| 10,00 | 86,95 | 0,30 | 19,68 | 3,0 | 96,30 |
| -- | -- | 0,50 | 21,27 | -- | -- |
| -- | -- | 1,00 | 37,25 | -- | -- |

Tabela 8-8: Taxa de remoção de Zinco em função da relação massa/volume.

| Synth | | 950/CO₂/30 | | 750/H₂O/10 | |
|---|---------------------------------|---|---------------------------------|---|---------------------------------|
| Concentração de adsorvente (gL⁻¹) | Adsorção em % da amostra | Concentração de adsorvente (gL⁻¹) | Adsorção em % da amostra | Concentração de adsorvente (gL⁻¹) | Adsorção em % da amostra |
| 0,10 | 2,41 | 0,10 | 10,07 | 0,20 | 5,29 |
| 0,20 | 4,18 | 0,20 | 11,23 | 0,30 | 10,23 |
| 0,50 | 11,40 | 0,30 | 13,18 | 1,00 | 28,26 |
| 1,00 | 15,36 | 0,40 | 13,60 | 3,00 | 34,66 |
| 2,00 | 16,91 | 0,50 | 14,28 | 4,00 | 45,61 |
| 10,00 | 19,32 | 1,00 | 19,74 | 5,00 | 64,02 |
| -- | -- | 2,00 | 36,36 | -- | -- |
| -- | -- | 3,00 | 44,32 | -- | -- |
| -- | -- | 4,00 | 73,29 | -- | -- |
| -- | -- | 5,00 | 83,86 | -- | -- |

Tabela 8-9: Dados brutos dos ensaios de isotermas de adsorção

| Isoterma de adsorção de Pb | | Isotermas de adsorção de Zn | |
|------------------------------|-----------------|------------------------------|--------------|
| 750/H₂O/10 | | 750/H₂O/10 | |
| Ce | Qe | Ce | Qe |
| 14,35 | 75,92 ± 0,27 | 36,17 | 14,00 ± 0,77 |
| 22,75 | 90,96 ± 0,16 | 75,70 | 28,12 ± 0,70 |
| 37,77 | 109,81 ± 0,62 | 115,84 | 33,00 ± 0,72 |
| 79,78 | 114,74 ± 2,64 | 183,40 | 38,00 ± 1,58 |
| 95,08 | 122,92 ± 0,38 | 198,35 | 42,84 ± 1,04 |
| 950/CO₂/30 | | 950/CO₂/30 | |
| Ce | Qe | Ce | Qe |
| 4,36444 | 19,99542 ± 0,42 | 80,51 | 20,95 ± 3,50 |
| 21,67229 | 26,40955 ± 0,09 | 94,72 | 23,31 ± 2,05 |
| 66,85032 | 33,43338 ± 0,28 | 119,45 | 29,38 ± 0,70 |
| 85,84738 | 35,95191 ± 1,06 | 153,15 | 39,22 ± 2,15 |
| 182,27449 | 38,74669 ± 0,52 | 185,45 | 42,51 ± 1,55 |
| Synth | | Synth | |
| Ce | Qe | Ce | Qe |
| 10,54 | 7,54 ± 0,02 | 10,54 | 7,54 ± 0,29 |
| 23,31 | 8,98 ± 0,01 | 23,31 | 8,98 ± 0,25 |
| 36,89 | 10,17 ± 0,14 | 36,89 | 10,17 ± 0,05 |
| 58,21 | 10,88 ± 0,05 | 58,21 | 10,88 ± 0,26 |
| 67,54 | 11,90 ± 0,07 | 67,53 | 11,90 ± 0,10 |

Tabela 8-10: Resultado das colunas de leito fixo.

| Carvão 750/H ₂ O/10gv | | Carvão 950/CO ₂ /30gv | |
|----------------------------------|--|----------------------------------|--|
| Volume eluído (ml) | Concentração final de Pb no efluente(mgL ⁻¹) | Volume eluído (ml) | Concentração final de Zn no efluente(mgL ⁻¹) |
| 0 | 0,0 | 50 | 61,62 |
| 200 | 0,0 | 150 | 81,88 |
| 300 | 0,0 | 450 | 90,07 |
| 600 | 0,0 | 600 | 93,83 |
| 900 | 0,0 | 900 | 98,59 |
| 1150 | 2,97 | 1100 | 97,90 |
| 1500 | 16,15 | 2475 | 99,85 |
| 2475 | 43,44 | -- | -- |
| 3000 | 60,59 | -- | -- |
| 3300 | 68,95 | -- | -- |
| 3600 | 76,31 | -- | -- |
| 3900 | 78,74 | -- | -- |
| 4200 | 80,65 | -- | -- |

| | | | |
|-------------|-------|----|----|
| 4500 | 79,51 | -- | -- |
| 4650 | 80,24 | -- | -- |
| 4800 | 79,36 | -- | -- |

Tabela 8-11: Dados da coluna de leito fixo usados para linearização do Modelo de Thomas

| Adsorção de Pb usando 750/H₂O/10 | |
|--|---------------------|
| Volume eluído (ml) | ln[(Co/C)-1] |
| 1150 | 3,264807973 |
| 1500 | 1,385674974 |
| 2475 | -0,153191962 |
| 3000 | -1,102415518 |
| 3300 | -1,768677662 |
| 3600 | -2,85319945 |
| 3900 | -3,688117743 |
| 4650 | -5,140044728 |

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](#)