

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE  
Programa de Pós-Graduação em Química  
PPGQ/UNICENTRO  
Mestrado em Química Aplicada

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

SORÇÃO SIMULTÂNEA DE Al, Cu e Cr UTILIZANDO  
RESÍDUO DE MOINHA DE CARVÃO ATIVADO

ANDRESSA CAROLINE SASAKI

GUARAPUAVA

2014

---

ANDRESSA CAROLINE SASAKI

SORÇÃO SIMULTÂNEA DE Al, Cu e Cr UTILIZANDO  
RESÍDUO DE MOINHA DE CARVÃO ATIVADO

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química, Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Estadual do Centro-Oeste – UNICENTRO.

Orientadora: Prof. Dra. Sueli Percio Quinaia

Co-orientadora: Dra. Liliane Schier de Lima

GUARAPUAVA

2014

---

Dedico este trabalho aos meus pais, Josefina e João Luiz, e a todos que de alguma maneira contribuíram para que o mesmo fosse realizado.

---

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus por tudo, sem Ele nada seria possível.

À minha orientadora Sueli Pércio Quináia, que sempre me ajudou dando todo auxílio necessário e me compreendendo sempre.

Agradeço especialmente à minha co-orientadora Liliane Schier de Lima, que não mediu esforços para me orientar e ajudar. Esteve sempre disposta, compreensiva e dedicada com o trabalho. Muito obrigada Liliane pelo seu apoio, você foi fundamental.

À Alphacarbo Industrial Ltda pelo apoio financeiro e aos amigos que conquistei nesse ambiente de trabalho. Aos meus colegas de laboratório: Diucélia, Celso e principalmente a minha amiga Jocélia que sempre me ajudou e deu bons conselhos.

Aos meus pais pelo carinho, compreensão e amor incondicional que tem por mim. São a minha base, o meu porto seguro, simplesmente tudo pra mim.

Aos meus irmãos, Izaura e Luiz Eduardo pelo companheirismo e amizade. Mesmo estando distantes se fazem presente no coração.

A minha grande amiga Tatiane Milão que me acompanhou em todo esse processo de crescimento e aprendizado e que está ao meu lado em todas as horas. Pra você o meu sincero agradecimento, é bom saber que posso confiar em você.

A minha amiga Camila Kulek que sempre me auxiliou em medidas laboratoriais e também não exitou em sanar minhas dúvidas.

As minhas amigas Mariane e Priscila que estiveram comigo durante essa caminhada me apoiando. Vocês são pessoas especiais e quero que estejam sempre presentes em minha vida.

Por fim, mas não menos importante, quero agradecer minha grande amiga Ellen Bernardi que vem sendo um anjo protetor na minha vida.

---

# Sumário

<b>INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>OBJETIVO GERAL</b> .....	3
OBJETIVO ESPECÍFICO.....	3
<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	4
Carvão ativado.....	4
Sorção.....	5
Sorção de íons metálicos utilizando materiais alternativos.....	6
Íons metálicos tóxicos.....	6
Toxicidade dos metais.....	7
Técnicas de caracterização para sorventes.....	9
<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	20
Obtenção da amostra de resíduo de moinha de carvão ativado.....	20
Processo de moagem.....	20
Caracterização da amostra.....	21
Otimização da quantidade de resíduo na sorção de íons metálicos.....	27
Efeito da variação do pH na sorção simultânea dos íons metálicos.....	28
Estudo do tempo de equilíbrio.....	28
Planejamento experimental.....	29
Aplicação do resíduo de moinha de carvão.....	29
<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	30
Caracterização do resíduo de moinha e do carvão ativado comercial.....	30
Otimização da quantidade de resíduo na sorção de íons metálicos.....	37
Efeito da variação do pH na sorção simultânea dos íons metálicos.....	38
Equilíbrio de sorção dos íons metálicos no resíduo.....	39
Planejamento experimental.....	42

---

Aplicação do resíduo de moinha em amostras reais.....	45
<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>47</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>48</b>
<b>ANEXO I.....</b>	<b>59</b>

---

## Lista de Figuras

<b>Figura 1</b> – Diferentes tipos de poros em um sólido quanto à forma.....	<b>15</b>
<b>Figura 2</b> – Isotermas pela classificação BET.....	<b>16</b>
<b>Figura 3</b> – Tipos de histerese.....	<b>16</b>
<b>Figura 4</b> – Moinha da indústria de carvão ativado.....	<b>21</b>
<b>Figura 5</b> – Análise de MEV do resíduo de moinha de carvão ativado.....	<b>30</b>
<b>Figura 6</b> – Espectro de Infravermelho do carvão ativado de Pinus comercial....	<b>32</b>
<b>Figura 7</b> – Espectro de Infravermelho do resíduo de moinha de carvão ativado	<b>33</b>
<b>Figura 8</b> – Análise termogravimétrica do resíduo de moinha.....	<b>35</b>
<b>Figura 9</b> – Análise termogravimétrica do carvão de pinus.....	<b>35</b>
<b>Figura 10</b> – Isoterma de BET de adsorção/dessorção para o carvão ativado comercial.....	<b>36</b>
<b>Figura 11</b> – Isoterma de BET de adsorção/dessorção para o resíduo de moinha.....	<b>37</b>
<b>Figura 12</b> – Estudo da concentração em massa de resíduo x percentual sorvido dos íons metálicos.....	<b>38</b>
<b>Figura 13</b> – Eficiência de remoção dos íons metálicos na solução mista em diferentes valores de pH.....	<b>39</b>
<b>Figura 14</b> – Equilíbrio de sorção dos íons metálicos.....	<b>40</b>
<b>Figura 15</b> – Equilíbrio de sorção dos íons metálicos.....	<b>41</b>
<b>Figura 16</b> – Diagrama de Pareto para a sorção do íon $Al^{3+}$ no resíduo de moinha.....	<b>44</b>
<b>Figura 17</b> – Diagrama de Pareto para a sorção do íon $Cu^{2+}$ no resíduo de moinha.....	<b>44</b>
<b>Figura 18</b> – Diagrama de Pareto para a sorção do íon $Cr^{6+}$ no resíduo de moinha.....	<b>45</b>

---

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1</b> – Parâmetros experimentais para as medidas dos íons metálicos por FAAS.....	<b>28</b>
<b>Tabela 2</b> – Fatores e níveis experimentais (fatorial $2^3$ ).....	<b>29</b>
<b>Tabela 3</b> – Grupos funcionais da superfície do resíduo utilizando método de Boehm.....	<b>31</b>
<b>Tabela 4</b> – Parâmetros físico-químicos determinados no resíduo de moinha e no carvão de Pinus.....	<b>33</b>
<b>Tabela 5</b> – Parâmetros texturais do resíduo de moinha e do carvão ativado comercial.....	<b>37</b>
<b>Tabela 6</b> – Planejamento experimental $2^3$ com respostas experimentais expressas em percentual sorvido.....	<b>42</b>
<b>Tabela 7</b> – Modelos matemáticos dos efeitos das variáveis no resultado de sorção.....	<b>43</b>
<b>Tabela 8</b> – Sorção de íons metálicos e seus fatores.....	<b>46</b>



---

## RESUMO

A presença de íons metálicos em águas residuárias em altas concentrações e seus impactos têm sido objetos de pesquisa ambiental devido principalmente a toxicidade desses elementos e pelas propriedades cumulativas dos mesmos na cadeia alimentar. A indústria produtora de carvão ativado gera um resíduo na etapa de moagem do carvão vegetal. Este resíduo denominado “moinha de carvão ativado” possui características diferentes dos carvões ativados comercializados, por possuir um elevado teor de cinzas que pode interferir na qualidade do produto final, sendo assim, totalmente descartado em aterros industriais. Uma caracterização prévia desse resíduo realizada pela indústria conforme as normas ABNT NBR 10004 classificou o resíduo como classe IIB, ou seja, o resíduo é classificado como inerte. A caracterização do resíduo mostrou que o sólido possui características adsorptivas, com área superficial disponível, capaz de adsorver íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ , presentes em águas residuais. Em concentração de 32,0 g/L de resíduo a eficiência de remoção dos íons em solução foi de 98 % para o  $\text{Cu}^{2+}$  e o  $\text{Cr}^{6+}$  e 99 % para  $\text{Al}^{3+}$ . A sorção simultânea apresentou melhores eficiências de remoção em pH 4 e o equilíbrio de sorção ocorre nos primeiros minutos de tempo de contato, mesmo para concentrações elevadas dos íons metálicos. A concentração inicial dos íons na solução foi a variável que apresentou maior efeito sobre os resultados. O resíduo apresentou-se promissor na aplicação em amostra real de água dopada com os íons metálicos, removendo com eficiência os íons metálicos sem influência significativa de outros contaminantes presentes na água bruta.

---

## ABSTRACT

The presence of metal ions in wastewaters at high concentrations and their impacts have been objects of environmental research primarily due to toxicity of these elements and the cumulative properties of the same food chain. Producing activated carbon industry generates a residue in the grinding step of charcoal. This residue called "chaff activated carbon" has different characteristics than activated carbon sold by owning a high ash content which can interfere with the quality of the final product, so totally discarded in landfills. A preliminary characterization of this waste made by industry according to ABNT NBR 10004 classified the waste as Class IIB, in other words, the residue is classified as inert. Waste characterizations showed the solid has adsorptive characteristics with available surface area capable of adsorbing  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$  and  $\text{Al}^{3+}$  ions in waste water. At concentration of 32.0 g/L of residue removal efficiency of ions in solution was 98% for  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{6+}$  and 99% for  $\text{Al}^{3+}$ . Simultaneous sorption showed better removal efficiencies at pH 4 and the sorption equilibrium occurs in the first minutes of contact time, even for high concentrations of metal ions. The initial concentration of ions in the solution was the variable that had the greatest effect on the results. The residue showed as a promising application in real sample doped water with metal ions, effectively removing the metal ions without significant influence of other contaminants in the raw water.

---

# 1. INTRODUÇÃO

Atualmente os progressos industriais têm oferecido maior conforto e facilidade para a vida do homem. A consequência desta evolução se reflete no meio ambiente que sofre com os efeitos desfavoráveis da poluição. Inúmeros exemplos podem ser citados, como o consumo e exploração de matérias-primas e a geração de resíduos industriais com descartes inadequados, causando aumento na devastação do meio ambiente. Outro aspecto significativo é a contaminação por íons metálicos no meio aquático. Quando íons metálicos, como Cu, Cr e Al escoam para o meio ambiente em concentrações elevadas, além de apresentarem toxicidade, podem sofrer bioacumulação nos organismos vivos, principalmente no ser humano, que está no topo da cadeia alimentar (Lavarda, 2010; Silva Filho, 2012; Silva Junior, 2007).

A remediação de efluentes contaminados com íons metálicos pode ser feita pela sorção em sólidos porosos. O carvão ativado é o material mais utilizado como sorvente de íons metálicos, (Al-Othman et al, 2012) por possuir uma grande porosidade e também pela sua alta afinidade pelos compostos poluentes. Essa característica do carvão ativado faz com que os íons metálicos sejam sorvidos para dentro desses poros e assim eliminados dos efluentes.

Legislações ambientais mais rígidas, além de consumidores mais seletivos, têm conduzido as indústrias a buscarem soluções adequadas de destinação dos resíduos sólidos gerados em seus processos produtivos. A gestão ambiental, conseqüentemente, tem sido incorporada ao custo do produto e sua importância têm orientado às empresas a buscarem alternativas de melhoria através da otimização dos recursos utilizados, seja no uso eficiente de matérias-primas, reutilização, reciclagem ou redução dos custos que envolvem manuseio, transportes e descarte de resíduos sólidos.

A destinação de resíduos sólidos deve obedecer aos critérios da US Environmental Protection Agency (USEPA, 1992), orientando à não geração, minimização da geração, reutilização, reciclagem e tratamento dos resíduos sólidos. A indústria de carvão ativado no Brasil utiliza matérias-primas vegetais de diferentes origens que ao serem processadas, na etapa de moagem, geram um resíduo arenoso e denso. O reaproveitamento do resíduo no próprio produto não é recomendado por alterar as características físicas do carvão ativado e diminuir a eficiência de remoção de contaminantes. A produção deste resíduo corresponde à aproximadamente 3 % do volume de moagem produzido e uma análise prévia deste resíduo realizada pela indústria

---

AlphaCarbo Ltda, conforme a NBR 10.004:2004, classificou o produto como Classe B – Resíduos Inertes. Atualmente, este resíduo é destinado para aterros industriais, que cobram entre R\$ 100 – 150,00/Tonelada de resíduo Classe B, porém este custo pode ser dobrado devido ao custo de transporte que normalmente é oneroso aos fabricantes, já que a maioria está localizado no centro-oeste do Paraná, a distâncias longas dos aterros industriais licenciados para este resíduo. Isso faz com que alguns produtores ainda busquem alternativas de descarte, como a mistura em solos agricultáveis, porém não licenciadas pelo órgão ambiental e geralmente sem um estudo prévio.

O reaproveitamento de resíduos industriais e agrícolas têm sido extensivamente estudado nos últimos anos. Resíduos como casca de arroz, caroço de pêssego, bagaço de cana-de-açúcar, casca de pequi, entre outros, têm sido caracterizados e avaliados por diversos pesquisadores na aplicação em sistemas de adsorção de compostos orgânicos e íons metálicos (Silva Filho, 2011; Chaves et al, 2009).

Portanto, a proposta deste trabalho foi a caracterização do resíduo sólido da moinha de carvão ativado e o reaproveitamento pela aplicação do material na sorção simultânea dos íons Cu, Cr e Al presentes em efluentes, buscando assim uma nova destinação ao resíduo.

---

## 2. OBJETIVO GERAL

Caracterizar o resíduo de moinha de carvão ativado produzido pela indústria de carvão ativado e avaliar seu desempenho como sorvente em meio aquoso contendo íons metálicos ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{6+}$ ).

### Objetivos Específicos

- Caracterizar o resíduo de moinha de carvão quanto às propriedades físicas e químicas;
- Avaliar a influência da variação de pH do sorvato na sorção dos íons  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{6+}$ ;
- Otimizar a concentração da moinha de carvão ativado na sorção simultânea dos íons  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{6+}$ ;
- Avaliar a influência da concentração inicial de íons metálicos, do tempo e da temperatura na sorção no resíduo de moinha, através de análise multivariada, pelo uso de um planejamento experimental;
- Aplicar o resíduo de moinha de carvão ativado em águas naturais para remoção de  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{6+}$ ;
- Comparação entre os resultados de sorção do resíduo de moinha e o carvão de pinus comercial na sorção simultânea dos íons metálicos.

---

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### Carvão Ativado

O carvão ativado tem sua utilização já consolidada e bem conhecida no tratamento de águas residuais e efluentes industriais, por se tratar de um material altamente poroso, capaz de adsorver compostos orgânicos e íons metálicos presentes em solução aquosa (Hayashiet al.,2000; Khalili, 2000).

A presença de grupos funcionais ácidos e básicos na superfície dos carvões ativados confere a este adsorvente uma grande afinidade com compostos orgânicos ou iônicos que são muitas vezes indesejáveis em um sistema, como por exemplo, corantes orgânicos, agrotóxicos e íons metálicos tais como Cu, Cr, Pb e Cd. (Rocha et al.,2006).

Os carvões ativados são obtidos através de materiais que possuem um alto teor de carbono e que possuem alta capacidade de adsorção (Vasques, 2008).Podem ser produzidos através de madeira, turfa, carvão mineral e resíduos de origem vegetal, como nozes, caroços de frutas, casca de coco, entre outros. (Khalili, 2000; Gomes,2010).

Existem dois métodos de ativação de carvão, a ativação física e a ativação química. A ativação física é dividida em duas etapas: 1º) carbonização do material de partida (vegetal ou mineral); 2º) ativação do carvão, utilizando vapor de água, oxigênio ou dióxido de carbono em altas temperaturas. Já na ativação química, a carbonização e a ativação do carvão podem ocorrer simultaneamente utilizando reagentes químicos (Hayashiet al.,2000; Castilla et al., 2001).

A estrutura do carvão ativado é constituída de grafites microcristalinos elementares, onde seu arranjo é randômico, e os espaços entre os cristais dão origem aos poros. Geralmente a área superficial dos carvões variam de 300 a 1200 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, e os diâmetros dos poros estão compreendidos entre 10 e 60 Å (Brinques, 2005).

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC (1982), os poros podem ser classificados em função do diâmetro. Os macroporos os diâmetros são maiores que 50 nm, os mesoporos compreendidos entre 2 e 50 nm, microporos secundários entre 0,8 e 2 nm e os microporos primários menores que 0,8 nm (IUPAC, 1982).

As propriedades do carvão ativado dependem da matéria-prima utilizada e da técnica utilizada na ativação (Pyrzyńska e Bystrzejewski, 2010).O carvão ativado possui uma estrutura constituída por uma base grafítica, em que as bordas e os vérticesacomodam uma série de elementos, entre eles, oxigênio, nitrogênio e hidrogênio,

---

apresentados como grupos funcionais. A estrutura de um carvão ativado pode ser visualizada como faixas de compostos aromáticos, ligadas entre si, assemelhando-se a uma mistura de “raspas de madeira” com espaços vazios de dimensões variáveis entre as camadas, constituindo os poros (Couto, 2009).

## **Sorção**

O processo de sorção é um termo geral que inclui a adsorção e absorção. Este processo nada mais é do que a concentração de íons e/ou moléculas sobre a superfície de um material absorvente (Barros, Prasad e Souza, 2006).

O termo absorção é usado quando ocorre acumulação pela interpenetração de uma substância em outra fase, enquanto o termo adsorção é um processo espontâneo, onde um íon ou molécula que se encontra em uma fase líquida ficam retidos em uma fase sólida. O elemento que fica retido na fase sólida é denominado adsorbato, e a superfície sólida que retém o elemento ou substância em solução chama-se adsorvente (Costa, Schneider, Rubio). A adsorção de uma molécula ou íon em um sólido ocorre como resultado das propriedades características para um dado sistema sólido-solvente-soluto, ou a combinação desses. O fenômeno de adsorção pode ser distinguido por diversos tipos de forças, tais como: forças hidrofóbicas, atração elétrica entre o soluto e o adsorvente, forças de Van der Waals ou simplesmente produto de uma reação química entre o soluto e o sorvente (Aguiar et al. 2002; Coulson, Richardson, 1985).

A adsorção de um adsorbato sobre a superfície de um adsorvente sólido pode ser física ou química. Na adsorção física, as forças que ligam o adsorbato na superfície do adsorvente são fracas, conhecida também como adsorção de Van der Waals. Na adsorção química, há uma transferência ou compartilhamento de elétrons entre o adsorbato e a superfície do adsorvente. A ligação formada é muito mais forte do que na adsorção física. A adsorção química também é conhecida como quimissorção (Guimarães, 2006).

Em alguns casos, é difícil diferenciar se ocorreu uma adsorção física ou química. Porém, a adsorção química é significativa em altas temperaturas. Em ambos os tipos de adsorções, é de extrema importância que o sólido adsorvente tenha uma grande superfície de contato, ou seja, que seja altamente poroso, possuindo capilares onde as moléculas do adsorbato penetrem no sólido (Gomes, 2010). Outros fatores que interferem no processo de adsorção incluem a estrutura molecular ou natureza do adsorvente,

---

solubilidade do soluto, temperatura e pH do meio, tempo de contato e agitação (Vasques, 2008).

### **Sorção de íons metálicos utilizando materiais alternativos**

Diversos materiais alternativos estão sendo utilizados na preparação de carvão ativado para remoção de íons metálicos em soluções aquosas. Kadirvelu et al, preparou carvão ativado a partir de resíduos agrícolas sólidos como sabugo de milho e serragem de árvore. Para avaliar a eficiência desses materiais, aplicaram os carvões ativados em soluções aquosas para remover íons metálicos  $Hg^{2+}$  e  $Ni^{2+}$ , e os resultados mostraram que os carvões ativados produzidos a partir dos resíduos agrícolas tiveram eficiência satisfatória frente a remoção dos metais avaliados (Kadirvelu, et al. 2003). Anirudhan e Sreekumari utilizaram resíduo de coco para a preparação de carvão ativado e também verificaram sua eficiência na sorção de íons metálicos em efluentes industriais. Os íons metálicos avaliados pelos autores foram:  $Pb^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  e  $Cu^{2+}$ . A caracterização do carvão ativado também foi realizada, mostrando que o mesmo apresenta morfologia porosa, concordante com outros materiais que possam ser utilizados em estudos de sorção (Anirudhan e Sreekumari, 2011).

Hayashi et al, utilizou lignina para preparação de carvão ativado e realizou um estudo de caracterização completo do material sorvente. De acordo com os resultados encontrados, ele pôde concluir que o valor das áreas superficiais encontradas foram tão grandes quanto as encontradas em carvões ativados comerciais, mostrando que o mesmo pode ser utilizado em estudos de sorção (Hayashi et al, 2000).

### **Íons metálicos Tóxicos**

Íons tóxicos são elementos que na maioria das vezes não possuem nenhuma atividade benéfica aos organismos vivos e plantas, acarretando efeitos nocivos ao sistema metabólico mesmo em quantidades traço (Bertoli, 2011).

O efeito tóxico destes íons metálicos está associado à dosagem, que dependendo da concentração absorvida, pode se distribuir para todo o organismo, afetando vários órgãos e alterando os processos bioquímicos e celulares (Calabuig, 2004; Colacioppo, 2001; Yokel, 2006).

Dentre os íons metálicos que são considerados tóxicos, encontram-se o Cu, Cr e Al.



---

## Toxicidade dos Metais

### **Cobre (Cu)**

O cobre é um elemento metálico pertencente ao grupo 11 da tabela periódica, sendo seu estado de oxidação mais estável na forma de íon cúprico ( $\text{Cu}^{2+}$ ). A química do cobre varia conforme seu estado de oxidação, especialmente em sistemas biológicos. Sua facilidade em mudar de estado de oxidação, fornece a este elemento propriedades redox, que por sua vez, determina sua natureza essencial ou deletéria (Meenaet al, 2005; Barcelos, 2008).

O cobre é um elemento traço essencial, que participa da cadeia respiratória, aproveitamento do ferro, síntese da hemoglobina, entre outras funções bioquímicas e fisiológicas do organismo. Entretanto, o cobre livre pode prejudicar o funcionamento de algumas moléculas essenciais à sobrevivência dos organismos, pois ele forma espécies reativas de oxigênio (Silva, 2013).

A contaminação ambiental pelo Cu se dá através das indústrias de mineração e metalúrgica, descargas de efluentes de indústria de papel e celulose, refinarias de petróleo, além de fontes agrícolas como fertilizantes e fungicidas (Meenaet al, 2005).

Nos mamíferos, a absorção do cobre se dá no estômago e no intestino delgado. Dependendo da quantidade de cobre e da composição alimentar, sua absorção pode variar de 15 a 97%.

Os mecanismos pelos quais o cobre é excretado do organismo não se encontram totalmente elucidados. Porém, há evidências que a maior via de excreção se dá pela biliar, e uma pequena quantidade pela urina.

A falta de cobre no organismo pode ocasionar a Doença de Menkes (DM) e o excesso ocasiona a Doença de Wilson (Barcelos, 2008).

A Doença de Wilson é ocasionada por um excesso de cobre no fígado, cérebro, rins e outros órgãos. Este excesso causa mutações nos genes do cromossomo 13, que por sua vez prejudicam as enzimas do tipo ATPase, que tem como função secretar o cobre na bile. Os sintomas iniciais da doença são manifestações hepáticas, neurológicas ou psiquiátricas (Barcelos, 2008; Arkayaet al.,2013).

De acordo com a resolução N° 357 do CONAMA a concentração máxima de íons  $\text{Cu}^{2+}$  nos corpos hídricos é de 0,01 mg/L.

---

## **Cromo (Cr)**

O cromo é um metal pertencente ao grupo 6 da tabela periódica, seu estado de oxidação mais comum é o  $\text{Cr}^{6+}$ . Ele é muito utilizado na fabricação de aços inoxidáveis e outras ligas metálicas, indústrias de refratários, indústria de galvanoplastia e em curtumes.

A presença do  $\text{Cr}^{6+}$  em rios e lagos é prejudicial para os animais, plantas e seres humanos, pois este íon metálico é acumulativo e tóxico para os seres vivos (Souza et al., 2009).

O cromo pode ser introduzido no organismo por via oral, dérmica ou pulmonar e sua absorção é dependente do seu estado de oxidação. Na absorção gástrica, quando o Cr se encontra no estado de oxidação VI, sua absorção no organismo varia de 2 a 6%, enquanto que na forma de cromo III sua absorção não chega a 1%.

Os compostos de cromo III possuem baixa toxicidade, sendo que não há indicações de efeitos severos a ele atribuído. Em exposições ocupacionais ao cromo ocorrem dermatites de contato, eczema alérgico e ulcerações características, mesmo que a exposição ocorra em curto prazo. No globo ocular ocorrem conjutivites e queratites do epitélio superficial da córnea. Exposições repetidas ao cromo podem levar a perfuração do septo nasal, podendo ocorrer alterações no olfato e sangramentos. Já quando a exposição é prolongada, ocorre uma diminuição do número de hemácias, resultando numa anemia severa e também comprometimento renal e hepático. O controle biológico da exposição ao cromo é realizado pela quantificação do elemento na urina (Larine, 1997).

De acordo com a resolução N° 357 do CONAMA a partir de 0,05 mg/L o  $\text{Cr}^{6+}$  passa a ser tóxico em águas doces.

## **Alumínio (Al)**

O alumínio é o metal mais abundante da crosta terrestre. O metal pertence ao grupo 13 da tabela periódica, sendo seu estado de oxidação mais estável na forma de  $\text{Al}^{3+}$ .

O uso do alumínio como um agente de acidificação do solo, floculante no tratamento de água e para fins industriais, fez com que ele se tornasse biodisponível e conseqüentemente, resultou na acumulação deste metal em organismos vivos (Lemire, 2011).

---

A absorção do Al no organismo ocorre através do trato gastrointestinal, respiratório e cutâneo. A taxa de absorção é cerca de 0,22% ( Bondy, 2010).

Há uma grande discussão sobre o papel do alumínio na incidência do mal de Alzheimer, que é uma doença cerebral degenerativa, caracterizada pela presença do grande número de estruturas neurofibrantes em algumas regiões do cérebro. (referência)

O alumínio pode ser um neurotóxico, quando injetado de forma direta no cérebro de animais e acidentalmente em cérebros de humanos pela diálise (Soniet al., 2001).

O limite máximo permitido pela resolução N° 357 do CONAMA é de 0,1 mg/L de  $Al^{3+}$ .

## **Técnicas de Caracterização para sorventes**

### ***Análise Termogravimétrica***

A análise térmica é um conjunto de técnicas que possibilitam medir as propriedades físicas ou químicas de uma substância ou material, em função da temperatura e/ou tempo (Barros et al., 2006). A amostra é submetida a um programa de temperatura controlado e sob uma atmosfera especificada, onde é monitorada as perdas e ganhos de massa (Felsner, Bruns e Matos, 2005).

A perda de massa pode estar relacionada aos fenômenos de desidratação, decomposição, sublimação, entre outros. Deste modo, a técnica pode ser aplicada para estudos de decomposição térmica, determinação de umidade, oxidação térmica, cinética de reação de secagem e cristalização, diagrama de fases, determinação de calor específico, determinação de transição vítrea, entre outros (Barros et al., 2006; Pereira et al., 2009). Este método analítico de análise térmica tem se mostrado eficaz para o estudo do comportamento de carvão (Marinonet al., 2010).

### ***Determinação de Grupos Básicos e Ácidos – Método de Boehm***

A química da superfície de materiais carbonáceos é determinada pelo caráter ácido ou básico da superfície. O método desenvolvido por Boehm pode ser utilizado para identificação dos grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado (Cortés, 2008; Boehm, 1966).

O método de Boehm consiste na neutralização seletiva dos grupos ácidos da superfície do carvão ativado usando bases de forças diferentes, enquanto que os grupos

---

básicos não neutralizados com solução de HCl. Os vários tipos de grupos ácidos, tais como: ácidos carboxílicos, lactônicos e fenólicos são calculados da consideração que são neutralizados por NaOH; o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutraliza os grupos lactônicos e fenólicos e o  $\text{NaHCO}_3$  neutraliza somente os grupos carboxílicos (Boehm, 1966).

O teste de Boehm fornece informações quantitativas e qualitativas sobre a superfície do carvão ativado, porém as informações sobre os grupos ácidos ficam limitadas a compostos fenólicos, lactonas e ácidos carboxílicos (Guimarães, 2006; Lima, 2013).

### ***Espectroscopia no Infravermelho***

A Espectroscopia no infravermelho é uma técnica analítica muito utilizada pelos pesquisadores atualmente. A grande vantagem desta técnica é que amostras em qualquer estado podem ser estudadas, tais como: líquidos, sólidos, pastas, pós, filmes, fibras, gases e superfícies, porém é necessária uma escolha criteriosa da técnica de amostragem (Guimarães, 2011).

A técnica do infravermelho é baseada nas vibrações dos átomos de uma molécula. Ela estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo o estudo dos níveis de energia de átomos e moléculas seu objetivo principal (Atkins, de Paula, 2002).

Para que ocorra absorção da radiação infravermelha é necessário que haja uma mudança no dipolo elétrico da molécula como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional. A vibração dos átomos de uma molécula apresenta energia condizente com a região do espectro eletromagnético que corresponde ao infravermelho, que vai de  $100$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$  (Stuart, 1996).

A espectroscopia de infravermelho tem uma extensa aplicação na identificação de compostos, pois os espectros gerados de um composto químico apresentam propriedades físico-químicas características (Guimarães, 2011).

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é frequentemente utilizada na identificação de grupos funcionais de carvão ativado (Brum, 2007; Venturim, 2002).

### ***Microscopia Eletrônica de Varredura***

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica que é utilizada tanto para análise básica, quanto para análises aplicadas. Esta técnica permite observar e

---

caracterizar diversos tipos de materiais a partir da emissão e interação de feixes de elétrons sobre a amostra, podendo caracterizá-la pela sua morfologia e organização estrutural.

A MEV mostra uma grande versatilidade, pois é indicada para o estudo da microestrutura do material, possibilitando imagens de alta resolução, e também no estudo das propriedades do material e sua análise química (Silva et al.; Maliska; 2013)

### ***Teor de Cinzas***

As cinzas são substâncias inorgânicas que ficam fixadas no do carvão ativado. Geralmente são formadas de óxidos, e em menores quantidades de sulfatos, fosfatos, carbonatos, cloretos e silicatos de Na, K, Ca, Mg, Al e Fe que são solúveis em água e ácido diluído. Geralmente as cinzas são indesejáveis no carvão ativados, pois elas podem influenciar no pH das soluções (Guimarães, 2006).

O conteúdo e a quantidade de cinzas dependem do tipo da matéria-prima e do modo de ativação do carvão (Pyziy, Poddubnaya, Alonso, 2003).

### ***Determinação do Número de Iodo***

O número de iodo é um teste realizado pelos produtores de carvão ativado, com o objetivo de determinar o nível de ativação dos carvões através da adsorção de iodo de uma solução aquosa. O número de iodo é a quantidade de iodo adsorvido (em mg) por grama de carvão de uma solução aquosa (Guimarães, 2006).

A molécula de iodo é facilmente adsorvida no carvão ativado devido a seu pequeno tamanho (aproximadamente 0,27nm) permitindo a penetração em microporos, os quais possuem diâmetros menores que 2 nm. Dessa forma, o número de iodo é muitas vezes usado como um índice representativo da adsorção de compostos de baixa massa molar(Baçaçoui et al.,2001).

A porosidade do carvão ativado pode ser indicada pelo número de iodo. Paraalguns tipos de carvões ativados o número de iodo pode ser usado como uma aproximaçãoda área superficial, entretando esta informação não pode ser generalizada, pois existemmuitas variáveis como a matéria-prima, as condições do processo e a distribuição de volume de poros (ASTM D 4607-94, 2011).

---

## **Determinação de pH**

O pH é um parâmetro importante a ser analisado no carvão ativado, pois este pode ser utilizado em indústrias alimentícias e farmacêuticas em produtos que são sensíveis ao pH. As cinzas e grupos que contêm a presença oxigênio na superfície do carvão podem alterar o pH do carvão (Jankowska, Światkowski, Choma, 1991).

## **Densidade Aparente**

É o peso (em grama) de 1 mililitro da amostra de carvão ativado, medida em um recipiente padrão. A unidade de volume inclui o volume da massa de carvão, o volume do sistema de poros e dos vazios entre as partículas. A densidade aparente dos carvões que são usualmente utilizados, variam de 0,380 a 0,500 g/mL. (Jankowska, Światkowski, Choma, 1991)

## **Umidade**

O teor de umidade do carvão ativado é requerido para caracterizar suas propriedades em relação ao peso líquido do carbono. O total de água presente no carvão é resultante da combinação entre a umidade superficial e a inerente ao produto. A umidade excedente é resultado das propriedades naturais do carvão (Loureiro, 2010).

## **Quantificação dos Íons Metálicos**

A técnica de espectrometria de absorção atômica pode ser bastante útil para a realização de medidas dos elementos metálicos, pois apresenta características como seletividade, sensibilidade e baixo custo (Rodríguez, 2005).

A espectrometria de absorção atômica (AAS) é uma técnica instrumental que tem sido bastante utilizada no campo da análise instrumental. Seu princípio básico é a análise quantitativa de elementos através da absorção da radiação dos átomos livres no estado gasoso. A concentração do elemento em estudo é medida através da absorção destes átomos (Col, 2008; Ceotto, 2009). Ao passo que os elementos devem estar na sua forma livre gasosa, é necessário empregar uma fonte de energia para ocorrer a atomização. Essa fonte de energia pode ser uma chama, tendo assim a Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS) (Col, 2008).

---

Vários autores têm utilizado tal técnica para a determinação de íons metálicos, Kadirvelu et al, por exemplo, fez a determinação dos íons  $Hg^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  utilizando AAS. Assim como, Imamoglu e Tekir que utilizaram a técnica para determinação de  $Cu^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  (Imamoglu e Tekir, 2008).

## **Planejamento Experimental**

Atualmente a pesquisa científica vem progredindo em todos os campos da ciência, gerando uma gama muito grande de dados e informações, fazendo com que o uso de ferramentas estatísticas seja fundamental para a exploração e entendimento dos dados (Cunicoet al., 2008).

O planejamento fatorial é uma ferramenta analítica útil, onde sua aplicação consiste na triagem das variáveis mais relevantes de um determinado sistema analítico (Vicentini et al., 2011).

O planejamento fatorial é indicado para a fase inicial do planejamento experimental, quando se deseja estudar os efeitos de duas ou mais variáveis de influência, sendo que são investigadas as combinações dos níveis de cada tentativa ou réplica (Galdámez, 2002; Cunicoet al., 2008).

Há muitas vantagens em utilizar o planejamento fatorial, dentre elas estão: a redução do número de ensaios sem perder a qualidade das informações coletadas, estudo simultâneo de diferentes variáveis, confiabilidade nos resultados, seleção das variáveis que influenciam um processo, entre outras (Perázio, 2010).

A avaliação das melhores condições de sorção em carvões ativados através de planejamentos experimentais têm sido bastante utilizada por diversos pesquisadores. Gottipati e Mishra avaliaram os principais efeitos e interação de fatores usando um planejamento experimental de dois níveis na sorção de Cr (VI) por carvões ativados preparados de casca de coco e de casca de Aegle marmelos. Os resultados experimentais encontrados foram concordantes com os dados fornecidos pelo planejamento experimental (Gottipati e Mishra, 2010).

Lima et al utilizaram um planejamento fatorial de dois níveis e 4 fatores para avaliar as variáveis que influenciam na biossorção de Cu (II) em casca de nozes pecã (Lima et al, 2007). Grassi et al, utilizaram um planejamento experimental para verificar a importância das variáveis e indicar as melhores condições para extração e fixação de sulfetos em amostras sedimentares (Grassi et al, 2009).

---

Assim, podemos notar a importância do planejamento experimental para determinar as melhores condições de um sistema em estudo realizando um menor número de experimentos quando comparado com métodos univariados de análise. Pode-se também determinar os fatores que influenciam a resposta, como o efeito de um fator varia com os níveis dos outros fatores e a interação entre os diferentes fatores também pode ser avaliada (Barros Neto, 2003).

### **Isotermas de Adsorção e Dessorção**

Os parâmetros da caracterização textural (área superficial específica, volume específico de poros, porosidade e distribuição dos tamanhos de poros) são determinados normalmente a partir das isotermas de equilíbrio de adsorção física de um vapor ou gás. A isoterma de adsorção de uma substância sobre um adsorvente é a função que relaciona, à temperatura constante, a quantidade de substância adsorvida em equilíbrio com a sua pressão ou concentração na fase gasosa (Figueiredo e Ribeiro, 1989). A forma e a dimensão do poro são propriedades importantes no processo de adsorção (Aygün, Duman, 2003; Miyataet *al.*, 2003). Diferenças nas características de adsorção estão relacionadas com a estrutura dos poros do material e o termo porosidade significa o volume específico de todos os poros (volume dos poros por grama do adsorvente). Com base nas propriedades de adsorção, a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) estabelece uma classificação quanto à forma dos poros (Claudino, 2003).

Utiliza-se a expressão poro aberto ou poro fechado para designar buracos em materiais sólidos, o primeiro correspondendo a buracos que se comunicam com a superfície externa e o segundo correspondendo a um buraco isolado, conforme representado na Figura 1. Se um poro aberto é tal que permite o fluxo de um fluido, o poro é dito ser poro de transporte, sendo que, este pode apresentar braços que não contribuem para o fenômeno de transporte.



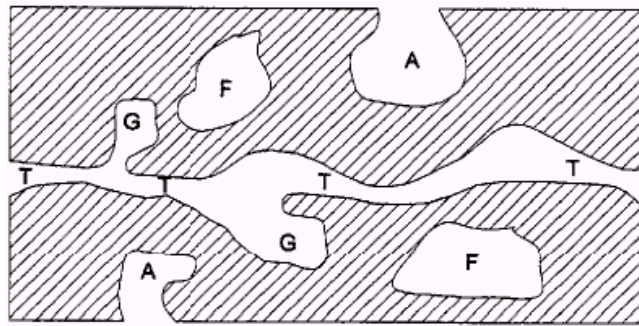


Figura 1 - Diferentes tipos de poros em um sólido quanto à forma: (T) poro de transporte, (A) poro aberto, (F) poro fechado e (G) poro tipo gaiola (Claudino, 2003).

Quando certa quantidade de adsorvente entra em contato com uma solução líquida contendo o adsorbato, o processo de adsorção ocorre até que o equilíbrio seja atingido. O equilíbrio é atingido quando as taxas nas quais as moléculas são adsorvidas sobre a superfície do sólido se iguala as taxas nas quais elas deixam esta superfície, ou seja, no equilíbrio não significa que a adsorção e a dessorção terminaram, apenas que elas ocorrem em taxas iguais (Kahlow, 2007).

A capacidade de adsorção de qualquer sólido é função da pressão (quando gases) ou da concentração (quando líquidos) e da temperatura. Quando em um processo a capacidade de adsorção varia com a pressão a temperatura constante, é possível a obtenção de curvas denominadas isotermas. Em geral os dados de equilíbrio de adsorção de um dado material são determinados por estas curvas. Elas podem ser agrupadas em 5 classes (Figura 2) que representam a classificação originalmente proposta por Brunauer, Emmet e Teller (classificação BET). Cada tipo de isoterma está relacionado ao tipo de poro envolvido (Nunes, 2009).

A isoterma do Tipo I está relacionada com a adsorção em microporos, a região da curva apresenta-se praticamente vertical, devido à grande facilidade de adsorção em poros com diâmetros menores que 2 nm, que corresponde à monocamada completa. A isoterma do Tipo II é indicativa do processo de adsorção em multicamadas, sugerindo a presença de adsorvente não-poroso ou macroporoso. A isoterma do Tipo III é relativamente rara: a adsorção inicial é lenta em virtude de forças de adsorção pouco intensas em sistemas contendo macro e mesoporos. Quanto às isotermas do Tipo IV e V, estas fornecem informações sobre a estrutura dos mesoporos através da histerese, que é a não sobreposição da seção da adsorção e da dessorção. Este fenômeno é comum na dessorção de vapores condensados em catalisador. E por fim, a isoterma do Tipo VI, é indicativa de um sólido não poroso com uma superfície quase completamente uniforme e é bastante rara, onde a adsorção ocorre em etapas (Nunes, 2009).

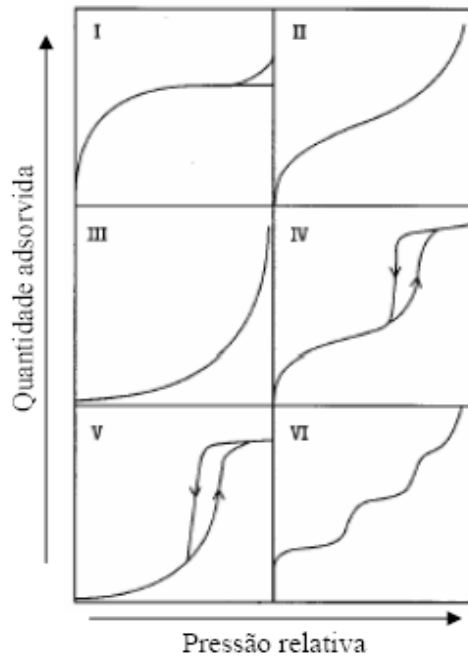


Figura 2 - Isotermas pela classificação BET (Nunes, 2009).

Da mesma forma que existe uma classificação para o tipo de poro como visto na Figura 2, também há uma classificação para o tipo de histerese como mostra a Figura 3. Cada tipo de histerese está relacionado à forma do mesoporo envolvido: Histerese do tipo A representa mesoporos da forma cilíndrica. Histerese do tipo B está relacionada com mesoporos tipo fenda. Histerese do tipo C ou D representam mesoporos em forma cônica ou de cunha. Finalmente, histerese do tipo E está relacionada com mesoporos em formato de garrafa (Claudino, 2003).

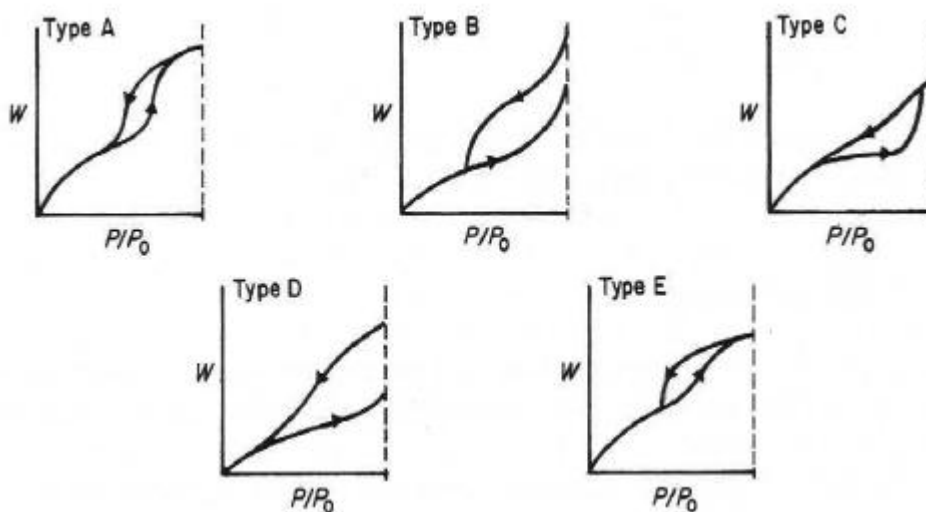


Figura 3 - Tipos de histerese (Claudino, 2003)

---

As isotermas derivadas teórica ou empiricamente podem freqüentemente ser representadas por equações simples que relacionam diretamente o volume adsorvido em função da pressão do gás. Essas equações provêm de modelos teóricos, dentre os mais utilizados para determinar características de materiais sólidos é o modelo das isotermas de BET.

### **Isoterma BET – Área Superficial Específica**

A área superficial interna de adsorventes microporosos é freqüentemente utilizada como medida para descrever o desenvolvimento dos poros. Um dos meios mais comuns na determinação da área específica de um sólido baseia-se na determinação da quantidade de um adsorbato necessária para recobrir com uma monocamada a superfície de um adsorvente. Os adsorbatos normalmente usados para esse fim são gases. Quando um sólido é exposto a um gás ou vapor, em um sistema fechado à temperatura constante, o sólido passa a adsorver o gás, ocorrendo assim, um aumento da massa do sólido e um decréscimo da pressão do gás. Após um determinado tempo, a massa do sólido e a pressão do gás assumem um valor constante. A quantidade de gás adsorvido pode ser calculada pela diminuição da pressão por meio da aplicação das leis dos gases ou pela massa de gás adsorvida pelo sólido. A quantidade de gás adsorvida é função da interação entre o gás e o sólido, sendo, portanto, dependente da natureza dessas espécies (Coutinho *et al.*, 2001).

O método BET (Brunauer – Emmett – Teller) é o procedimento mais utilizado para a determinação da área superficial específica de materiais sólidos (Quantachrome, 2002). Este método consiste na determinação da área superficial específica de sólidos, empregando técnicas de adsorção física de nitrogênio na temperatura do seu ponto de ebulição (cerca de 77K).

A técnica consiste em passar uma mistura de 10% de N<sub>2</sub> em He sobre uma amostra resfriada na temperatura do nitrogênio líquido a pressões até duas atmosferas e pressões relativas ( $P/P_0$ ) na faixa entre 0,05 e 0,35, por se tratar da porção onde a relação linear é obedecida, para a maioria dos sistemas adsorvente/adsorbato. Estes valores podem ser menores para sólidos microporosos (Quantachrome, 2002). A área superficial é geralmente expressa em metros quadrados por grama.

O nitrogênio adsorvido fisicamente em cada pressão parcial causa uma alteração na composição de saída, detectada por um detector de condutividade térmica ligado a um registrador potenciométrico e quantificado por integrador conveniente. Retirando-se o

---

frasco com o nitrogênio líquido, a amostra se aquece e o nitrogênio é dessorvido (Quantachrome, 2002).

A formulação matemática é dada pela Equação 1, conforme descrito no Manual do Usuário Quantachrome (2002):

$$\frac{1}{W\left(\left(\frac{P_0}{P}\right)-1\right)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{(C-1)}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde:

$W$  = massa de gás adsorvido na pressão relativa,  $P/P_0$

$W_m$  = massa de gás requerida para formar a monocamada

$P_0$  = pressão de vapor de saturação do adsorbato

$P$  = pressão do adsorbato

$C$  = constante BET de adsorção, seu valor indica a magnitude das interações adsorvente/adsorbato.

A equação BET (1) requer uma curva linear de  $1/[W(P_0/P)-1]$  versus  $P/P_0$ , que para a maioria dos sólidos, quando nitrogênio é utilizado como adsorbato, é restrito a região linear da isoterma de adsorção. A massa de gás requerida para formar a monocamada,  $W_m$ , é dada pela inclinação  $s$  (Eq. 2) e pelo intercepto  $i$  (Eq. 3) da curva BET. Da Equação 1:

$$s = \frac{C-1}{W_m C} \quad (\text{Eq. 2})$$

$$i = \frac{1}{W_m C} \quad (\text{Eq. 3})$$

Assim, a massa de gás requerida para formar a monocamada,  $W_m$ , pode ser obtida pela combinação das equações 2 e 3, equação 4:

$$W_m = \frac{1}{s+i} \quad (\text{Eq. 4})$$

O segundo passo na aplicação do método BET é o cálculo da área superficial específica ( $S_t$ ), o que requer um conhecimento da área da seção transversal da molécula

---

de adsorbato,  $A_{cs}$ , A área superficial específica total ( $S_t$ ) da amostra pode ser expressa pela equação 5:

$$S_t = \frac{W_m NA_{cs}}{M} \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde:

N = número de Avogadro ( $6,023 \times 10^{23}$  moléculas/mol)

M = massa molecular do adsorbato

O nitrogênio é o gás mais largamente utilizado para determinações de área superficial específica, pois apresenta valores intermediários para a constante C (50-250) na maioria das superfícies sólidas, impossibilitando a adsorção localizada ou o comportamento com gás bidimensional. E como a constante C influencia o valor da área da seção transversal da molécula de um adsorbato, a faixa aceitável da constante C para o nitrogênio permite calcular sua área transversal a partir das suas propriedades volumétricas de líquido (Quantachrome, 2002). Para a monocamada de nitrogênio aproximadamente hexagonal a 77K, a área da seção transversal,  $A_{cs}$ , para o nitrogênio é 16,2 Å (Kiselev e Eltekov, 1957; Quantachrome, 2002).

A área específica S do sólido pode ser calculada da área superficial específica total ( $S_t$ ) e a massa da amostra (w), de acordo com a equação 6.

$$S = \frac{S_t}{w} \quad (\text{Eq. 6})$$

---

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### Obtenção da amostra de resíduo de moinha de carvão ativado

O resíduo da moinha de carvão ativado e o carvão ativado de pinus comercial foi obtido a partir do processo de moagem de carvão proveniente da empresa AlphaCarbo Industrial Ltda, no município de Guarapuava-PR. Este resíduo é composto pela mistura de diferentes matérias-primas carbonáceas, como exemplo: casca de coco de babaçu e pinus. O resíduo gerado é um material heterogêneo, composto de partículas de diferentes tamanhos, sendo que a maior quantidade do resíduo é proveniente da casca de coco de babaçu. Isto se deve pela matéria-prima utilizada, ser mais rígida e dura que as outras, dificultando assim o processo de moagem desse material. São produzidos em torno de 150 kg de resíduo por dia e 50 toneladas por ano. O descarte do resíduo em aterro sanitário acarreta um grande custo para a empresa, por isso o interesse na busca do reaproveitamento deste material.

### Processo de moagem

O carvão ativado é introduzido no moinho através do alimentador, sendo que parte dele é colhido pelos rolos em revolução (Fig. 4). O restante cai no fundo da câmara de moagem, onde é recolhido pelos revolvedores que lançam diretamente o material entre o anel e os rolos. O ar penetra no moinho através das portas de ar tangenciais, situadas abaixo do anel de moagem. O material mais fino é levado para cima pelo fluxo de ar. As partículas maiores, elevadas pelo ar, caem de volta na câmara de moagem para serem moídas novamente. O material na espessura certa é levado para fora do moinho, para o ciclone coletor, onde é separado do ar, caindo por gravidade no fundo do ciclone, onde uma válvula de ação dupla dá saída ao material acabado. O ar, contendo uma pequena porcentagem de pó extremamente fino retorna ao exaustor e através deste ao moinho. Todo ar que penetra no sistema é eliminado através da chaminé para o filtro de mangas. Esta chaminé possui um registro, o qual deverá trabalhar totalmente fechado.

Nos moinhos do tipo High-Side, equipados com separador de lâminas (WHIZZER SEPARATOR), fundamentalmente a finura do produto é controlada pela velocidade do separador. Com velocidades baixas, obtêm-se produtos mais espessos e com velocidades altas, produtos de menor espessura. O material que o não consegue passar

---

pele classificador por exaustão é eliminado pela purga (Fig. 4), dando origem à moinha de carvão.



Figura 4: Moinho da indústria de carvão ativado.

## Caracterização da amostra

### 4.1 Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento TG/DTA SEIKO modelo 6300, numa razão de aquecimento de 10 °C/min variando a temperatura de 30°C até 900 °C. Uma quantidade aproximada de 10 mg do produto pulverizado foi adicionada em cadinho de platina para as medidas. As análises foram realizadas em um fluxo de N<sub>2</sub>.

### 4.2 Determinação de grupos básicos e ácidos

Utilizou-se o método desenvolvido por Boehm para caracterizar os grupos funcionais da superfície do resíduo (Boehm, 1966). A quantidade de grupos ácidos e básicos na amostra foi obtida a partir da titulação por retorno com hidróxido de sódio 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. A massa de sorvente utilizada foi 1,0 g, de acordo com estudo realizado por

---

Guimarães (Guimarães, 2006). Um volume 50 mL de ácido clorídrico 0,1 mol/L foi adicionado à massa de resíduo para determinação de grupos básicos. Bases de diferentes forças como hidróxido de sódio 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, carbonato de sódio 0,1 mol.L<sup>-1</sup> e bicarbonato de sódio 0,1 mol.L<sup>-1</sup> foram adicionadas à massa de carvão para determinação de grupos ácidos, que inserem ácidos carboxílicos, lactonas e fenóis. A quantidade de grupos funcionais presentes na superfície do resíduo de amostra foi determinada de acordo com a equação 7:

$$n_{\text{esf}} = n_{\text{HCl}}/n_b[B] \cdot V_b - ([\text{HCl}] V_{\text{HCl}} - [\text{NaOH}] V_{\text{NaOH}}) V_b/V_a \quad (\text{Eq. 7})$$

Onde:

$n_{\text{csf}}$  = número de mols dos grupos superficiais presentes na superfície do carvão ativado, que reagiu com a base na etapa inicial;

[B],  $V_b$  e  $n_b$  = concentração molar, volume e número de mols da base adicionada ao carvão inicialmente;

[HCl],  $V_{\text{HCl}}$  e  $n_{\text{HCl}}$  = concentração molar, volume e número de mols do HCl adicionado à alíquota filtrada da amostra original;

[NaOH] e  $V_{\text{NaOH}}$  = concentração molar e volume do NaOH usado na titulação;

$V_a$  = alíquota retirada de  $V_b$ .

#### 4.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A análise de espectroscopia de absorção na região infravermelho nas amostras de resíduo de moimha de carvão ativado e de carvão ativado de pinus comercial foram obtidos em pastilhas de KBr(VETEC), prensadas sob vácuo. Os espectros de absorção na região do infravermelho foram registrados utilizando-se um espectrofotômetro marca Thermo, modelo Nicolet IR 200 FT-IR na região compreendida entre 4000 e 400 cm<sup>-1</sup>.

#### 4.4 Microscopia eletrônica de varredura

As análises de MEV foram realizadas em Microscópio Eletrônico de Varredura, modelo TM3000, marca Hitachi, acoplado a um sistema de energia dispersiva (EDS - Electron Dispersive System), modelo SwiftED3000, que possibilita a determinação da



---

composição qualitativa e semi-quantitativa das amostras, a partir da emissão de raios X das amostras, com a emissão de raios X característicos (Duarte et al 2003).

As medidas foram realizadas à temperatura ambiente e no suporte de amostra foi utilizado uma fita de carbono dupla face.

#### 4.5 Teor de cinzas

O teor de cinzas foi realizado conforme método ASTM D 2866-94. Foram pesados 2,0 g da amostra de resíduo e calcinados em forno mufla QUIMIS modelo Q-318M por 14 horas a temperatura de 750° C. A amostra foi resfriada à temperatura ambiente e o peso residual da amostra foi expresso em porcentagem de massa em relação à massa original do resíduo (ASTM D 2866-94, 1999).

#### 4.6 Determinação do número de iodo

Esta análise foi executada conforme método ASTM D 4607-94. Para análise do resíduo foram utilizados 1,70 g da amostra, em base seca, que foi transferida para um erlenmeyer de 250 mL. Adicionaram-se em seguida 10 mL de ácido clorídrico 5 %. A mistura foi agitada e a suspensão foi submetida à ebulição por 30 segundos. Após atingir temperatura ambiente adicionou-se 50 mL de solução de iodo 0,1 mol/L e agitou-se vigorosamente durante 30 segundos. A suspensão foi então filtrada por gravidade imediatamente após a agitação, usando um filtro de papel de poro médio, descartando os primeiros 10-15 mililitros. Pipetou-se 25 ml do filtrado e transferiu-se para um erlenmeyer de 250 mL para titulação com solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol/L até uma coloração levemente amarelada. Em seguida, adicionou-se cerca de 2 mL de solução indicadora de amido 0,5 % e continuou-se a titulação até o desaparecimento total da coloração azul. O número de iodo é expresso em miligramas de iodo por grama de carvão ativado (mg/g) e é obtido pelas equações 8, 9 e 10.

Número de iodo sem o fator de correção da concentração do filtrado residual

$$X/M = [A - (2,4 \cdot B \cdot V_a)] / P \text{ (Eq. 8)}$$

Onde:

X/M = número de iodo sem o fator de correção da concentração do filtrado residual;

A = concentração da solução de iodo padronizada multiplicada pelo fator de correção da solução e por 126,93 e pelo volume usado de solução (50 ml);

---

B = concentração da solução de tiosulfato de sódio padronizada multiplicada pelo fator de correção da solução e por 126,93;

$V_a$  = volume total de tiosulfato de sódio padronizada gasto na titulação, em ml;

P = massa da amostra de resíduo

Cálculo da concentração do filtrado residual

$$C = N_2 \cdot V_a / 25 \text{ (Eq. 9)}$$

Onde:

C = concentração do filtrado residual;

$N_2$  = concentração da solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol/L multiplicada pelo fator de correção da solução;

$V_a$  = volume total gasto da solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol/L gasto na titulação, em mL.

Cálculo do número de iodo

$$I = X/M \cdot D \text{ (Eq. 10)}$$

Onde:

X/M = número de iodo sem o fator de correção da concentração do filtrado residual;

D = fator de correção da concentração do filtrado residual.

O mesmo procedimento foi realizado com a amostra comercial de carvão ativado de pinus, usando uma massa de 0,70 g.

#### **4.7 Determinação de pH**

O pH do resíduo de moinha foi determinado a partir do método ASTM D 3838-80, que baseia-se na medida da diferença de potencial originada pela dissolução em água deionizada de substâncias minerais ou grupos ativos presentes na superfície do material (ASTM D 3838-80, 1999).

Uma massa de 5 g de resíduo foi transferida para um erlenmeyer de 250 mL. Adicionou-se 100 ml de água deionizada e a suspensão foi mantida sob ebulição durante 5 minutos. Filtrou-se o extrato aquoso, desprezando os primeiros 10 mililitros. Resfriou-se o extrato aquoso à temperatura ambiente e mediu-se o pH da solução em um pHmetro TECNAL modelo TEC-05 com eletrodo de Ag/AgCl

#### **4.8 Determinação de solúveis em água**

---

Solúveis em água são materiais que podem ser extraídos pela água deionizada sob condições de refluxo e expresso em porcentagem de solúveis em água por grama de carvão ativado em base seca. A análise foi realizada conforme método ASTM D 5029-98 (ASTM D 5029-98, 1999).

10 g do resíduo foram transferidas para um balão volumétrico e foram adicionados 100 ml de água deionizada. A suspensão em refluxo foi mantida sob ebulição por 15 minutos. Filtrou-se a mistura quente utilizando papel filtro, prevenindo a passagem de finos de carvão pelo filtro e resfriou-se o extrato até temperatura ambiente. 50 mL do filtrado foram transferidos para um béquer limpo e pré-pesado. Evaporou-se o extrato aquoso em estufa a 200°C, até peso constante. Transferiu-se o béquer com resíduo para um dessecador até a temperatura ambiente e registrou-se a massa do béquer com resíduo. O cálculo para a determinação de solúveis em água foi realizado de acordo com a equação 11.

$$\% \text{Solúveis em água} = [(B-A)/m].200 \text{ (Eq. 11)}$$

Onde:

B = massa do béquer com resíduo, em g;

A = massa do béquer limpo e seco, em g;

M = massa de carvão, em g.

#### 4.9 Densidade aparente

O método ASTM D 2854-96 foi utilizado para determinar a densidade aparente do resíduo de moinha de carvão ativado, ou seja, determinar a amostra de massa compactada por unidade de volume, sendo expressa em g/cm<sup>3</sup> (ASTM D 2854-96, 1999). Uma proveta graduada, previamente limpa, seca e pesada foi preenchida com amostra do resíduo até a marca de 100 mL. Em seguida, o conjunto foi submetido a leves batidas sobre uma superfície de madeira até que não houvesse mais variação de volume da amostra na proveta. Anotou-se o volume em mL após a compactação da amostra. A densidade aparente foi obtida pela equação 12.

$$D = [P_2 - P_1 / V]. [1 - (\%U/100)] \text{ (Eq. 12)}$$

Onde:

D = Densidade Aparente, em g/mL;

P<sub>1</sub> = Massa da proveta vazia, em g;

---

$P_2$  = Massa da proveta + amostra, em g;

$V$  = Volume do carvão ativado na proveta, em mL

%U = % de umidade do carvão.

#### 4.10 Umidade

A determinação da umidade foi realizada conforme método ABNT NBR 12077, o qual se baseia na eliminação de água contida em um material sólido por meio da aplicação de calor obtendo-se a determinação do conteúdo de umidade por diferença de peso (ABNT NBR 12077). Em um béquer limpo e previamente tarado, adicionou-se 10 g da amostra de resíduo que foi levado à estufa a 130°C e por 3 horas. O teor de umidade foi determinado conforme equação 13.

$$U = \{[(P_2 - P_1)/10] \times 100\} - 100 \text{ (Eq. 13)}$$

Onde:

$U$  = % de umidade;

$P_1$  = Massa do béquer vazio, em g;

$P_2$  = Massa do béquer + amostra seca, em g.

#### 4.11 Determinação granulométrica

A granulometria do resíduo foi determinada conforme método ABNT NBR 12075 em peneira #325 MESH com abertura da malha 45  $\mu\text{m}$  (ABNT NBR 12075). Foi adicionado em uma cápsula de metal 5 g da amostra e, posteriormente transferiu-se a mesma para peneira e lavou-se com um filete de água. O ponto final do ensaio foi determinado quando não houve mais passagem de amostra pela peneira. Transferiu-se a amostra retida para um funil de vidro, com papel de filtro previamente seco (110 $\pm$ 5) °C por 2 h, e tarado ( $P_1$ ). O papel de filtro com a amostra foi deixado em estufa a (110 $\pm$ 5) °C, por aproximadamente 3 h e posteriormente, foi pesada a amostra com o papel. A granulometria foi determinada conforme Equação 14.

$$G = 100 - [(P_2 - P_1)/P_3 \times 100] \text{ (Eq. 14)}$$

Onde:

$G$  = Granulometria na malha analisada, em %;

---

$P_1$  = Massa do papel filtro seco, em g;

$P_2$  = Massa do papel filtro + amostra retida na malha, secos, em g;

$P_3$  = Massa da amostra seca, em g.

#### 4.12 Área Superficial BET

A área superficial e o volume de poros das amostras foram determinados pela adsorção de  $N_2$  à 77,4 K, pela aplicação da isoterma de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e o volume total de poros foi estimado pelo volume de  $N_2$  adsorvido em uma pressão relativa alta (Brunauer et al, 1938). Existem vários modelos matemáticos usados para determinação do volume da área superficial e a distribuição de poros que levam em consideração a heterogeneidade dos materiais microporosos e usam como base os dados de fisiosorção. O método Horvath-Kawazoe (HK) foi aplicado para determinar o volume da área superficial de microporos, e se baseia em princípios mecânicos estatísticos e termodinâmicos (HORVATH e KAWAZOE, 1983). O volume e área de meso e macroporos foram obtidos pela diferença entre o volume e a área de microporos em relação ao volume e área total, respectivamente. As medidas foram realizadas no equipamento QUANTACHROME NOVAVIN da Universidade Estadual de Maringá.

#### 4.13 Otimização da quantidade de resíduo na sorção simultânea dos íons metálicos

Um estudo com diferentes massas de resíduo da moinha de carvão ativado foi realizado para definir a dosagem ótima de remoção simultânea dos íons  $Cu^{2+}$ ,  $Cr^{6+}$  e  $Al^{3+}$ . A massa do resíduo foi variada de 1,1g até 2,0 g. As diferentes massas de resíduo foram adicionadas em frascos erlenmeyer contendo 50 mL de solução mista de  $Cr^{6+}$ ,  $Cu^{2+}$  e  $Al^{3+}$  em concentração inicial de  $30 \text{ mg.L}^{-1}$  de cada metal e pH 3,60. As soluções foram mantidas sob agitação de 150 rpm durante 30 minutos em uma mesa agitadora TECNAL modelo TE-420. Todos os experimentos foram realizados em duplicatas. Em seguida as soluções foram filtradas em papel qualitativo e o conteúdo residual dos íons metálicos foi determinado por um espectrômetro de absorção atômica em chama (FAAS- Flame Atomic Absorbtion Spectroscopy) da Varian modelo SpectraAA-220, equipado com lâmpada de cátodo oco para Al, Cu e Cr. Os parâmetros usados na análise instrumental estão descritos na Tabela 1. Todos os sinais de absorbância foram obtidos através da integração do sinal (área) e seus respectivos brancos descontados.

Tabela 1- Parâmetros experimentais para as medidas dos íons metálicos por FAAS

Íons metálicos	$\lambda$ (nm)	I lâmpada (mA)	Fenda (nm)	Combustív el	Chama
Al	309,3	10,0	0,5	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> O	Redutora
Cu	324,7	4,0	0,5	Ar/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Oxidante
Cr	357,9	7,0	0,2	Ar/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Redutora

#### 4.14 Efeito da variação do pH na sorção simultânea dos íons metálicos

O pH das soluções mistas dos íons metálicos, foi ajustado de 3 a 9 utilizando ácido clorídrico diluído ou solução de hidróxido de sódio, ambas em concentração de 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. Foram adicionados 1,6 g de resíduo da moinha de carvão ativado em frascos erlenmeyer contendo 50 mL da solução mista de Al<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup> e Cr<sup>6+</sup> com concentração de 30 mg/L de cada metal. Os frascos foram agitados a 150 rpm em uma mesa agitadora à 25 °C durante 30 minutos. A concentração final dos íons metálicos na solução mista foi determinada por FAAS.

#### 4.15 Estudo do tempo de equilíbrio

Em frascos erlenmeyer contendo 50 mL da solução mista de Al<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup> e Cr<sup>6+</sup> com concentração inicial de 30 mg/L e pH 4 foram adicionados 1,6 g de sorvente (massa otimizada). As amostras foram agitadas a aproximadamente 150 rpm em uma mesa agitadora à temperatura ambiente, nos tempos: 0,5 ; 1,0 ; 1,5 ; 2,0 ; 2,5 ; 3,0 ; 4,0 ; 5,0 ; 10,0 ; 15,0 e 30,0 minutos. A concentração final dos íons metálicos na solução mista foi determinada por FAAS.

#### 4.16 Planejamento experimental

A sorção de Cu<sup>2+</sup>, Cr<sup>6+</sup> e Al<sup>3+</sup> foi avaliada simultaneamente pela aplicação de um planejamento fatorial 2<sup>3</sup>, utilizando três variáveis em dois níveis, com a utilização de ponto central. Os parâmetros estudados foram a concentração inicial dos íons metálicos na solução, a temperatura e o tempo de contato da solução com o sorvente. As análises foram realizadas em duplicata e o ponto central em triplicata. A quantidade residual dos

íons metálicos foi medida por FAAS. A Tabela 2 apresenta as variáveis e os níveis estudados no planejamento experimental.

A concentração dos íons metálicos estudados foram diferentes no planejamento devido a concentração de Al ser normalmente maior que as de Cu e Cr em efluentes ou águas residuais.

Tabela 2 – Fatores e níveis experimentais(fatorial 2<sup>3</sup>).

Fatores	-	0	+
Concentração (mg/L) Cu <sup>2+</sup> e Cr <sup>6+</sup> /Al <sup>3+</sup>	2 Cu e Cr/ 20 Al	11 Cu e Cr/ 110 Al	20 Cu e Cr/ 200 Al
Tempo (min)	1	8	15
Temperatura (°C)	20	30	40

#### 4.17 Aplicação do resíduo de moinha de carvão

O resíduo de moinha foi aplicado em uma amostra real coletada em uma represa de peixes nas proximidades de um antigo curtume. Antes da aplicação do material alternativo, a amostra coletada foi previamente caracterizada pelo laboratório BIOAGRI (acreditado pela norma ABNT 17025), de acordo com os parâmetros de potabilidade da SANEPAR (Brasil, Portaria n. 1469, 2000).A realização das análises foi efetuada de acordo com métodos da última versão do Standard Methods, EPA e ABNT. O pH do efluente foi medido utilizando-se um pHmetro TECNAL modelo TEC-05 com eletrodo de Ag/AgCl.

Foi adicionado 64g de resíduo em 2 L de solução mista dos íons metálicos Cu<sup>2+</sup>, Cr<sup>6+</sup> e Al<sup>3+</sup> em concentração inicial de 30 mg.L<sup>-1</sup> de cada metal e pH 4. As soluções foram mantidas sob agitação de 150 rpm durante 30 minutos. O experimento foi realizado em triplicata. Em seguida as soluções foram filtradas em papel qualitativo e as soluções mistas foram transportadas para análise pelo laboratório BIOAGRI.

---

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização do resíduo de moinha e do carvão ativado comercial

As imagens de MEV forneceram um indicativo da morfologia e característica de poro do resíduo de moinha de carvão ativado. De acordo com a Figura 5, foram observadas a presença de poros de diferentes formatos no material. Essa diferença pode ser importante na aplicação destes produtos, já que os poros podem ser seletivos a determinadas moléculas, seja pela característica química da superfície, ou pelo tamanho de poro (Niedersberg, 2012).

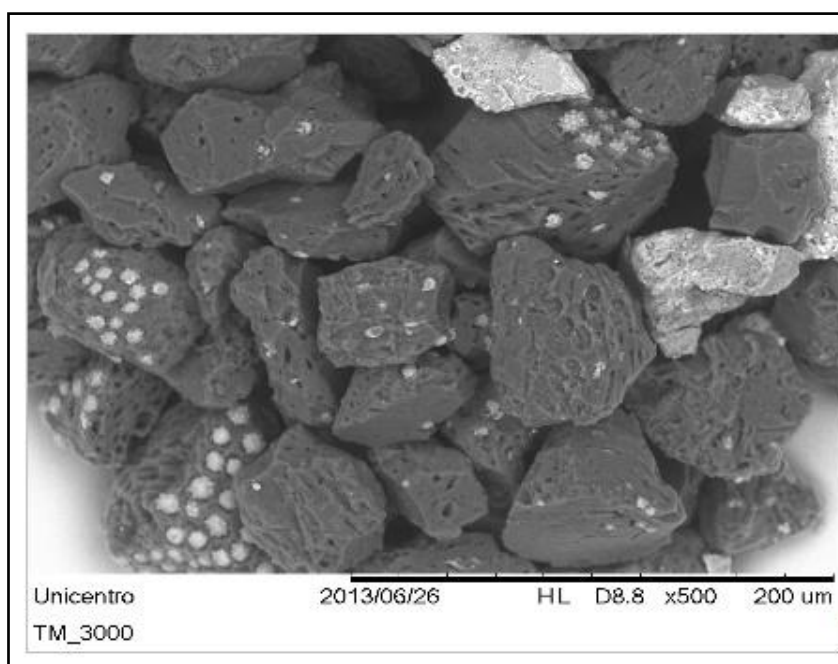


Figura 5– Análise pela MEV do resíduo de moinha de carvão ativado.

Na Figura 5, observam-se ainda alguns poros saturados de silício, conforme identificado pelo espectrômetro de energia dispersiva (EDS) acoplado ao MEV. Estas características dos materiais podem indicar seu poder de sorção, no entanto, deve-se ressaltar que o resíduo da moinha de carvão ativado é um material heterogêneo e a análise realizada foi em uma pequena área da superfície do material.

Pode-se determinar a natureza química da superfície dos carvões ativados pela presença de grupos funcionais ou complexos, também pela existência de substâncias minerais que podem influenciar as características da superfície. Os componentes da superfície do sorvente que possuem oxigênio têm função fundamental na mudança de



comportamento, reações, hidrofiliçidade e propriedades elétricas e catalíticas (Chiang et al, 2002; Natale et al, 2009).

As concentrações dos grupos funcionais presentes na superfície do resíduo e do carvão ativado comercial são apresentadas na Tabela 3. Cada resultado é a média aritmética de três determinações e a precisão dos resultados é expressa pelo desvio padrão.

Tabela 3 – Grupos funcionais da superfície do resíduo utilizando método de Boehm (Boehm, 1966).

Amostra	Grupos Básicos (mEq/g)	Grupos ácidos (mEq/g)		
		Ác. Carboxílicos	Lactônicos	Fenólicos
<b>Resíduo de moinha</b>	0,774 ± 0,073	0,361 ± 0,036	0,155 ± 0,073	0,206 ± 0,073
<b>Carvão de Pinus</b>	1,420 ± 0,036	0,052 ± 0,182	0,826 ± 0,182	0,594 ± 0,036

De acordo com a Tabela 3, observou-se que o carvão de pinus apresenta praticamente o dobro da quantidade de grupos básicos comparado com o resíduo da moinha. Porém, a quantidade de grupos básicos nas duas amostras são elevadas, concordando com resultados obtidos na literatura (Bueno, Carvalho, 2007). Os resultados mostram que a superfície do carvão de pinus não apresenta grande quantidade de grupos ácidos fortes como os carboxílicos, eles estão presentes em maior número no resíduo, enquanto que no carvão destacam-se os lactônicos. Também se observa que o carvão de pinus, no total, apresenta mais grupos ácidos que o resíduo. Na superfície de carvões são encontrados vários tipos de grupos de oxigênio que ocorrem devido à eletronegatividade deste átomo, que possuem momento de dipolo. Os sistemas adsorptivos, em solução, sofrem singular influência pela sua presença, em particular, o de pequenas moléculas em água onde são competitivamente adsorvidas em sítios da superfície complexa de oxigênio (Pereira, 2011).

As Figuras 6 e 7, apresentam os espectros na região do infravermelho da amostra do carvão ativado comercial e do resíduo de moinha, respectivamente. De acordo as figuras, pode-se observar a comprovação dos resultados encontrados pelo método de Boehm. Foi observado nos dois espectros uma banda de ligação O-H em aproximadamente 3400 cm<sup>-1</sup> e uma banda em 1100 cm<sup>-1</sup> referente à ligação C-O, essas

duas bandas indicam a presença de grupos fenólicos nas amostras. Bandas de C-O-H foram identificadas em aproximadamente  $1500\text{ cm}^{-1}$  e indicam que são de ácido carboxílico. No espectro do resíduo também foi observado uma banda em aproximadamente  $600\text{ cm}^{-1}$  referente a ligações C=C do anel. No método de titulação de Boehm esses grupos também foram determinados (Kim et al, 2005; Tomaszewski et al, 2003; Silverstein, 1916). Nas duas amostras, resíduo e carvão comercial, pode-se observar banda referente a presença de silício (identificados nas Figuras 6 e 7), concordante com os resultados encontrados no espectrômetro de energia dispersiva (EDS) acoplado ao MEV.

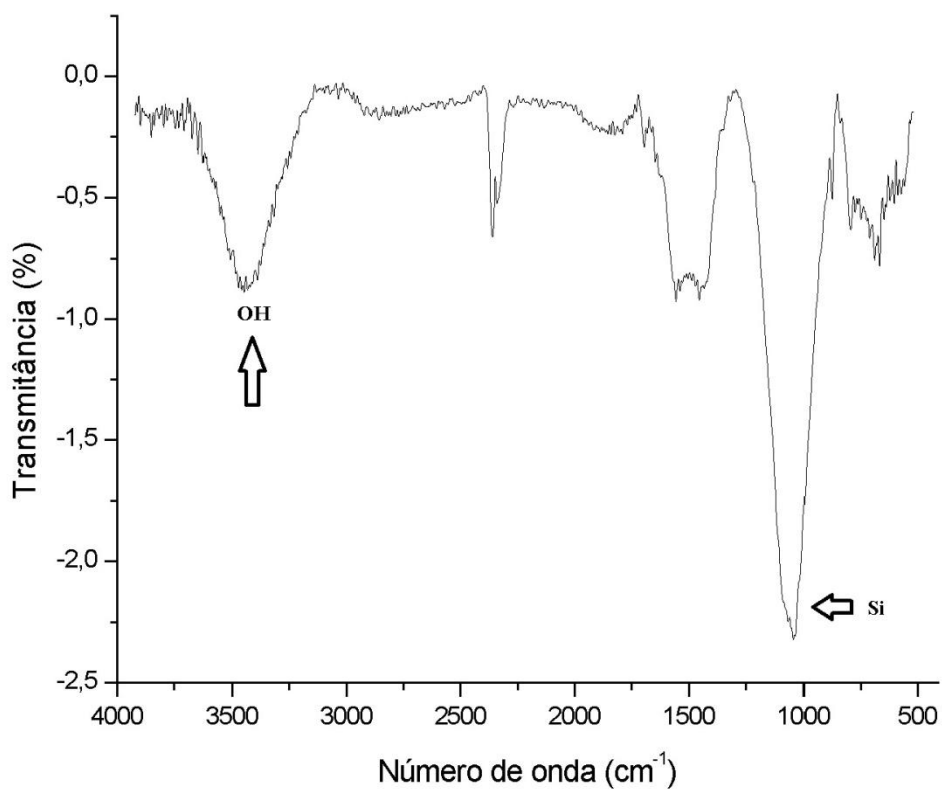


Figura 6– Espectro de infravermelho do carvão ativado de pinus comercial.

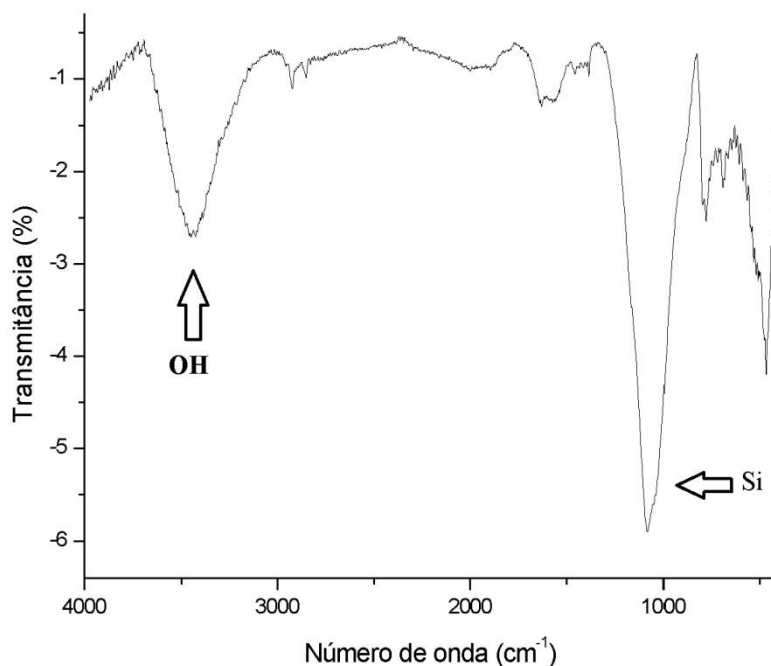


Figura 7– Espectro de infravermelho do resíduo de moinha de carvão ativado.

As caracterizações físico-químicas realizadas para resíduo de moinha e o carvão ativado comerciais são apresentadas na Tabela 4 em função de cinzas totais, número de iodo, pH, solúveis em água, densidade, umidade e granulometria.

Tabela 4– Parâmetros físico-químicos determinados no resíduo de moinha e no carvão de Pinus.

<b>Caracterização</b>	<b>Resíduo</b>	<b>Carvão Pinus</b>
<b>Cinzas (%)</b>	41,34 ± 3,48	18,26 ± 2,98
<b>Iodo (mg/g)</b>	251,49 ± 5,66	561,10 ± 7,89
<b>pH</b>	8,14 ± 0,01	10,10 ± 0,02
<b>Solúveis em água (%)</b>	0,58 ± 0,03	0,96 ± 0,03
<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	0,866 ± 0,02	0,374 ± 0,03
<b>Umidade (%)</b>	22,65 ± 1,46	14,22 ± 1,07
<b>Granulometria (% pas) #325</b>	12,05 ± 1,65	90,4 ± 3,68

A comparação das características do resíduo de moinha com o carvão ativado comercial evidencia que são materiais com diferenças significativas em alguns parâmetros, por isso, não podendo o resíduo substituir o carvão ativado de maneira

---

efetiva. A adsorção de iodo, por exemplo, é bem menor no resíduo da moinha comparado com o carvão de pinus, indicando que a área superficial disponível no resíduo de moinha é aproximadamente 50 % menor. O maior teor de cinzas do resíduo de moinho também é um indicativo de que o sólido possui uma área superficial menor quando comparado ao carvão ativado comercial. A diferença granulométrica entre os sólidos é um indicativo da maior heterogeneidade de partículas presentes no resíduo. Outro fator importante é o pH do resíduo, que apresentou resultados mais baixos que do carvão ativado, concordando com os resultados encontrados para os grupos superficiais pelo método de Boehm, já que o carvão de pinus apresentou maior conteúdo de grupos básicos. Notamos que o resíduo apresenta maior percentual de umidade do que o carvão de pinus comercial e apresenta menor quantidade de grupos solúveis em água.

A curva de TG/DTA do resíduo da moinha de carvão ativado (Figura 8) indicou picos endotérmicos em aproximadamente 80° C, temperatura na qual é referente à perda de água. A perda de massa da amostra foi mais acentuada em temperaturas superiores à 500 °C, que indica perda de matéria orgânica (queima do carbono) e de acordo com o gráfico DTA, este evento envolve pouca energia e é um evento exotérmico.

No carvão ativado comercial a perda de água ocorreu em temperaturas próximas a 50°C, conforme observado na Figura 9. A queima de matéria orgânica foi observada em aproximadamente 400°C e nota-se um evento entre 600°C e 700°C, que é decorrente da evolução de gases da queima do material. Comparando os gráficos de TG, pode-se observar que a queima da matéria orgânica no carvão de pinus começa antes que a queima no resíduo.

Teng et al., (1997) fez um estudo termogravimétrico de um carvão vegetal de pinus ativado fisicamente com vapor de água e oxigênio e observou resultados semelhantes ao encontrado neste trabalho, um primeiro evento endotérmico em temperatura de 56,8 °C, referente à perda de água na amostra. Um segundo evento também observado, referente a perda de massa nessa amostra que inicia-se levemente em 300 °C e com mais intensidade em 450 à 900 °C. Teng et. al., (1998) também avaliou o carvão ativado betuminoso e neste caso observa-se novamente no primeiro evento até a temperatura de aproximadamente 70 °C a perda de massa referente a umidade da amostra e um segundo evento exotérmico que estaria relacionado a evolução de componentes voláteis, pela decomposição térmica do carvão.

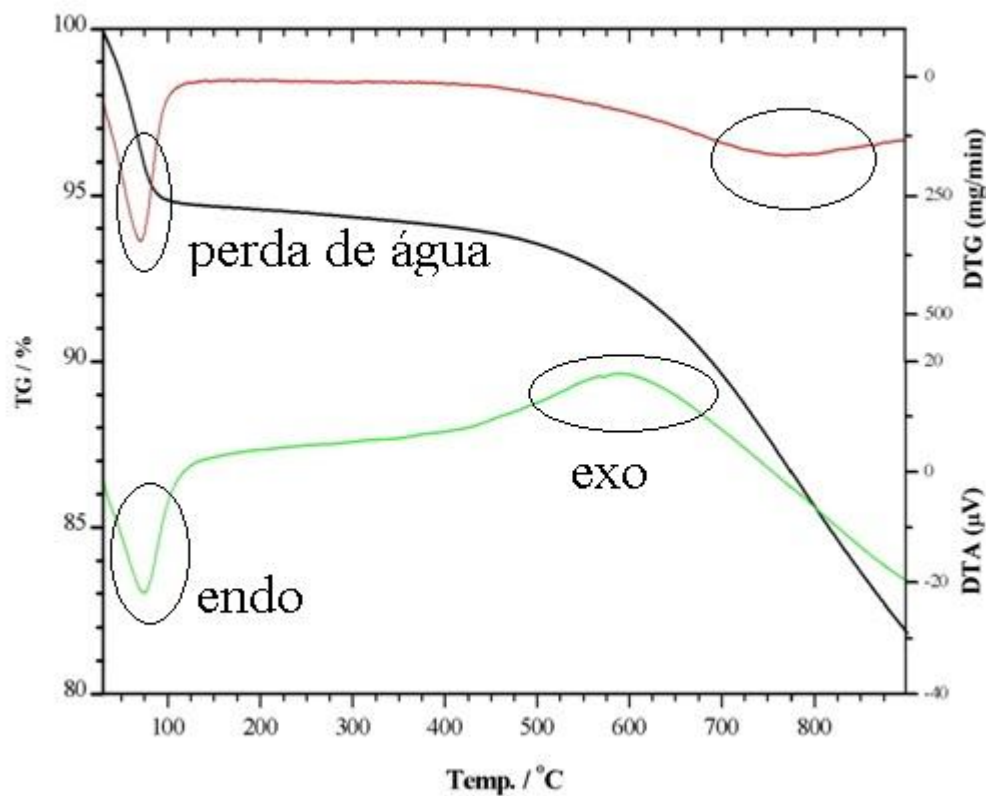


Figura 8– Análise termogravimétrica do resíduo de moinha.

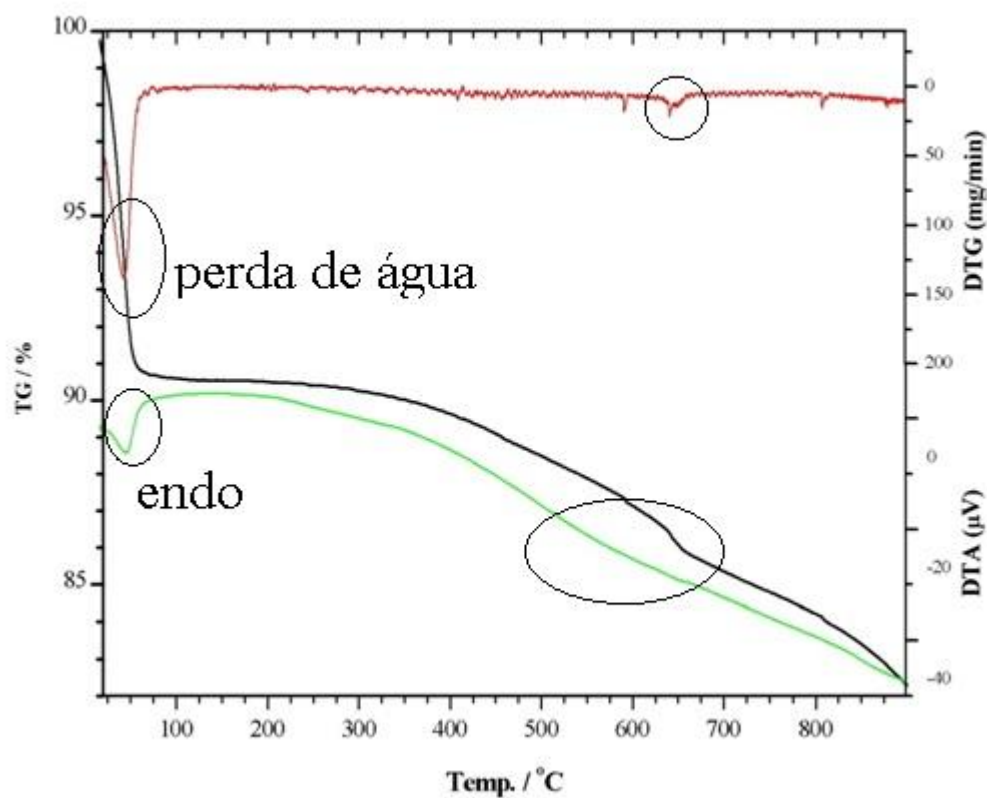


Figura 9– Análise termogravimétrica do carvão de pinus.

Os parâmetros da caracterização textural como a área superficial específica BET, área de microporos (método t), volume e diâmetro de mesoporos (método BJH) estão apresentados na Tabela 5. Os dados de BJH apresentados foram obtidos conjuntamente com os dados de HK, pelo método HK.

As isotermas de adsorção apresentadas nas Figuras 10 e 11 assemelham-se ao tipo IV B. As isotermas de tipo IV são apresentadas por sólidos mesoporosos, conforme descrito pelo Manual do Usuário dos Instrumentos Quantachrome (2002). As isotermas de adsorção para sólidos mesoporosos, freqüentemente mostram o fechamento da histerese na faixa de 0,4 a 1,0, o que é observado para o resíduo da moinha. (QUANTACHROME, 2002). A histerese foi classificada como tipo B, característica de poros do tipo fendas estreitas.

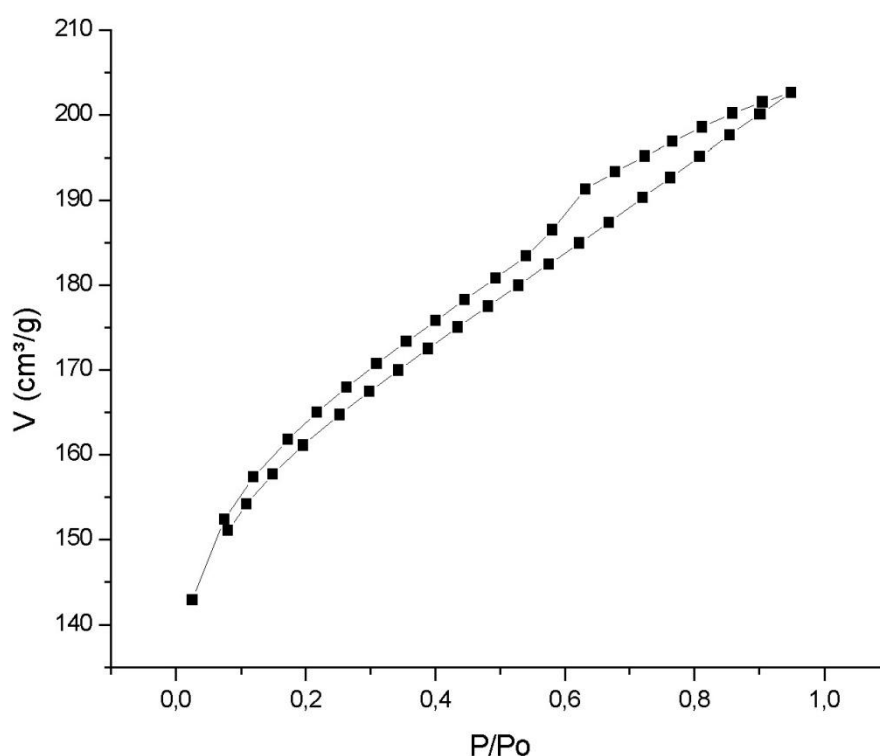


Figura 10: Isotherma de B.E.T. de adsorção/dessorção para o carvão ativado comercial .

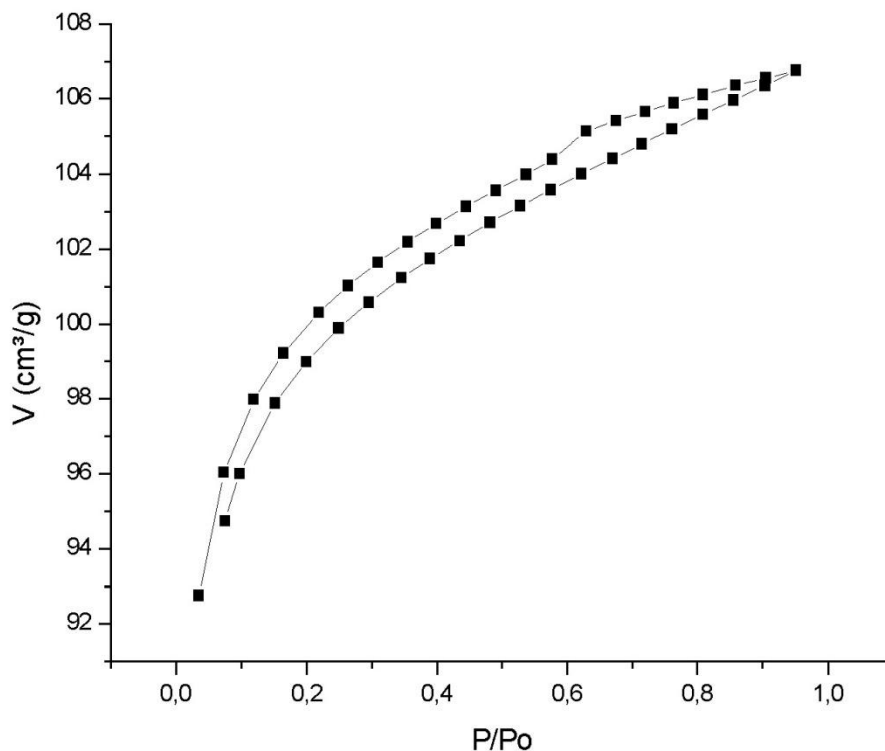


Figura 11: Isoterma de B.E.T. de adsorção/dessorção para o resíduo de moinha.

Tabela 5 – Parâmetros texturais do resíduo de moinha e do carvão ativado comercial.

	Parâmetros BJH			
	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Área superficial externa t (m <sup>2</sup> /g)	V (cm <sup>3</sup> /g)	D(Å)
<b>Resíduo</b>	330,3	72,46	0,0115	30,66
<b>Carvão</b>	518,2	177,2	0,0719	30,70

### Otimização da quantidade de resíduo na sorção simultânea dos íons metálicos

Avaliou-se a sorção dos íons metálicos variando a massa do resíduo de moinha de 1,1 g até 2,0 g. A partir de 1,6 g não ocorreu mudança significativa no percentual de íons sorvidos (Figura 12). Portanto, a massa utilizada no planejamento experimental foi de 1,6 g de resíduo, considerando que a utilização de uma massa maior não proporcionou maior rendimento na quantidade sorvida dos íons metálicos, pois os sítios de sorção foram saturados.

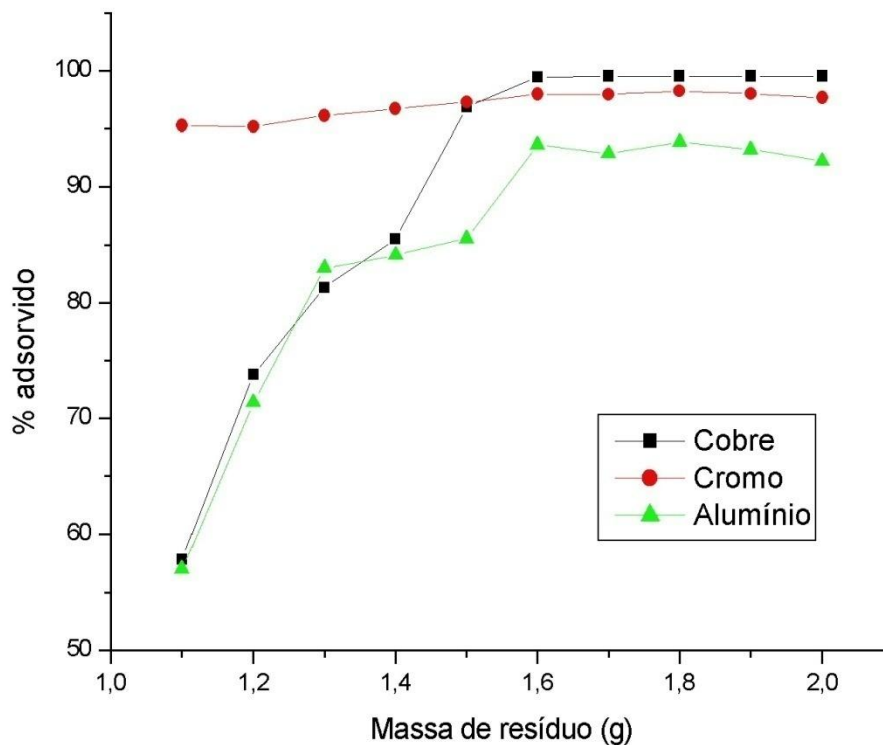


Figura 12– Estudo da concentração em massa de resíduo x percentual sorvido dos íons metálicos.

### Efeito do pH na sorção simultânea dos íons metálicos

O efeito do pH foi investigado na faixa de 3 a 9. O ajuste foi feito na solução mista contendo os íons metálicos Al, Cu e Cr. Observou-se a turvação da solução devido a formação de precipitados em pHs superiores a 5. Isto ocorreu devido aos baixos valores de  $K_{ps}$  dos sais dos íons metálicos avaliados (Vogel, 1992).

A Figura 13 apresenta os dados de eficiência de sorção dos íons Cu, Al e Cr em solução, em pHs ajustados de 3 e 4. Observou-se que no pH 3 a eficiência de sorção foi de 81,68%, 96,45% e 98,73% para o Cu, Al e Cr, respectivamente, e em pH 4 foi de 91,69%, 95,23% e 99,35% para o Cu, Al e Cr, respectivamente.



Em pH 3 e 4 os resultados foram muito similares na sorção do íon Cr. Pouca diferença foi observada também para a sorção do íon Al, porém em pH 4 destacou-se a sorção do íon Cu quando comparado ao meio em pH 3. Portanto, o pH 4 foi utilizado para otimização dos experimentos.

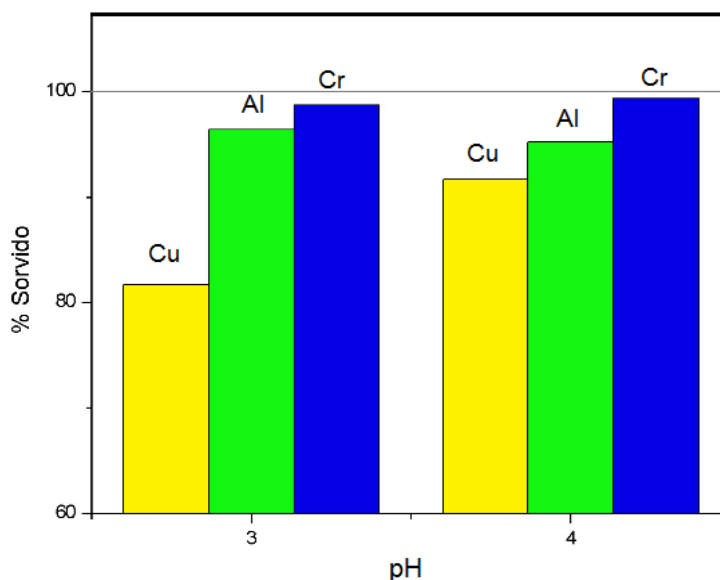


Figura 13– Eficiência de remoção dos íons metálicos na solução mista em diferentes valores de pH.

Os resultados encontrados estão concordantes com alguns trabalhos publicados, onde o pH para sorção de íons em sólidos estão entre 3 e 5. Entre eles, temos o trabalho de Lima 2011, onde os íons Cu, Cr e Cd tiveram um maior percentual de íons sorvidos em pH 4.

Pyrzyn´ska and Bystrzejewski (2010) também investigaram o efeito do pH sobre a adsorção de íons metálicos, uma série de soluções contendo amostra de Cu (II) ou Co (II) em concentrações de 10 mg/L foram ajustados para um pH de 5,0-9,0. A sorção de espécies metálicas testadas aumentou com o aumento do pH. A baixa absorção na região ácida pode ser parcialmente atribuído à competição entre o hidrogênio eo íon metálico nos mesmos locais. O aumento do pH carrega a superfície do carbono mais negativamente, o que aumenta as interações eletrostáticas entre cátions de metal e o sorvente, resultando em maior retenção de espécies metálicas.

Portanto, verifica-se a importância de estudar o efeito do pH em diferentes soluções e íons metálicos.

## Equilíbrio de sorção dos íons metálicos no resíduo

O estudo do tempo de equilíbrio foi realizado em duas faixas de tempo diferentes, com diferentes concentrações para cada íon metálico (Figuras 14 e 15). A Figura 14 apresenta o estudo realizado para concentrações menores de Al, Cu e Cr. Plotando-se a quantidade sorvida em mg/g de íons metálicos pelo tempo, verificou-se que o equilíbrio foi atingido rapidamente (primeiros 30 s). A quantidade sorvida dos íons metálicos por grama de resíduo, nas concentrações de 2,0 mg/L de Cu e Cr e 20,0 mg/L de Al no equilíbrio, foi de aproximadamente 0,26 mg/g de  $\text{Al}^{3+}$ , 0,12 mg/g de  $\text{Cu}^{2+}$  e 0,08 mg/g de  $\text{Cr}^{6+}$ . Pode-se notar que houve maior sorção dos íons de Al em relação aos íons de Cu e Cr (Fig. 15).

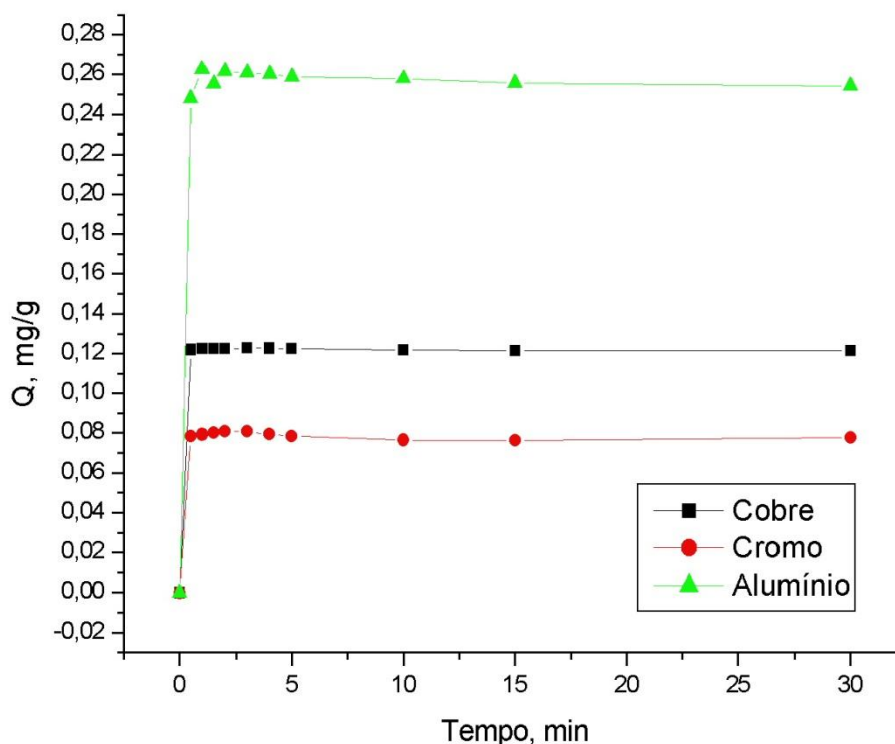


Figura 14- Equilíbrio de sorção dos íons metálicos  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  nas concentrações de 2,0 mg/L  $\text{Cr}^{6+}$ , 2,0 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  e 20,0 mg/L  $\text{Al}^{3+}$ .

Para concentrações mais elevadas dos íons metálicos (20,0 mg/L de Cr e Cu e 200,0 mg/L de Al), observou-se novamente que o equilíbrio foi atingido nos primeiros minutos de tempo de contato e a quantidade sorvida dos íons metálicos, por grama de resíduo, foi de aproximadamente 1,8 mg/g de  $\text{Al}^{3+}$ , 0,1 mg/g de  $\text{Cu}^{2+}$  e 0,7 mg/g de  $\text{Cr}^{6+}$ . O íon Al foi o que obteve uma melhor sorção pelo resíduo, porém em concentrações

maiores apresentou um tempo de equilíbrio maior do que o alcançado pelos íons Cu e o Cr (Figura 14).

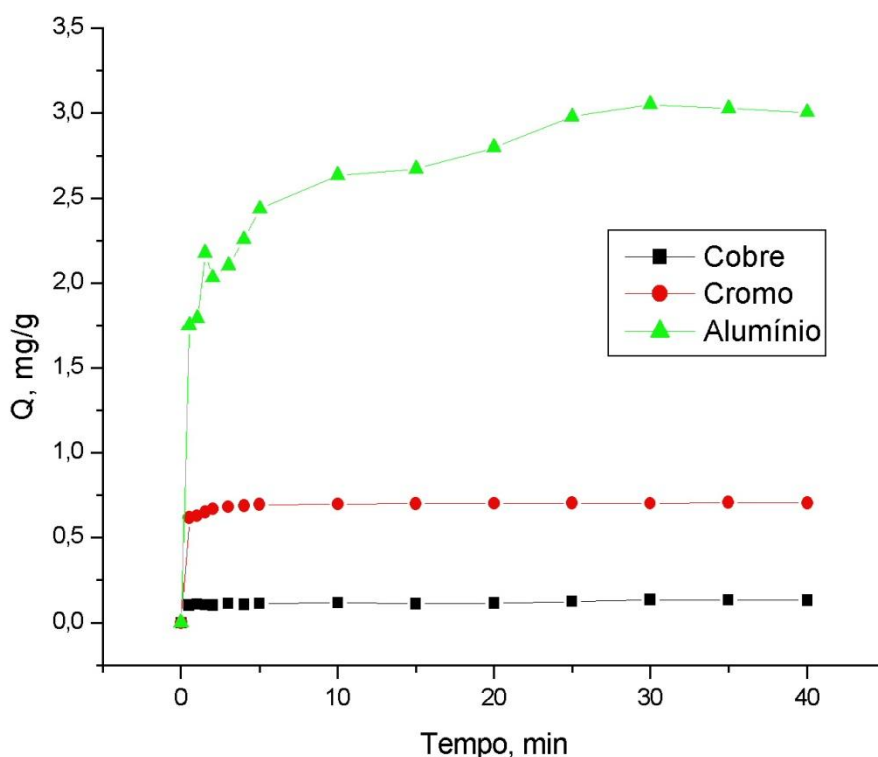


Figura 15– Equilíbrio de sorção dos íons metálicos  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  nas concentrações de 20 mg/L para Cu e Cr e 200 mg/L para o Al.

Avaliando os resultados das Figuras 14 e 15, observou-se que a concentração do íon  $\text{Cu}^{2+}$  não interferiu na quantidade sorvida do mesmo, ou seja, tanto em concentrações elevadas (20,0 e 200,0 mg/L) ou baixas (2,0 e 20,0 mg/L), a quantidade sorvida foi praticamente a mesma. Já para os íons  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{6+}$  o mesmo não foi observado, pois ambos foram melhores sorvidos quando presentes em concentrações elevadas.

Analisando os gráficos, podemos observar que o equilíbrio de sorção é atingido rapidamente, em questão de minutos. Estes resultados são coerentes com estudos realizados por alguns pesquisadores que avaliaram o efeito do tempo na sorção de íons metálicos (Lima, 2013; Rodriguez, 2012).

Sabendo-se que em amostras reais de efluente industrial podem existir vários tipos de íons metálicos, os estudos de sorção foram realizados em uma solução contendo todos os íons estudados para avaliar a existência de competição entre os mesmos. Este é um fator importante, pois o efeito de competição entre os íons metálicos pelos sítios ativos

do sorvente tem influência significativa sobre a capacidade de sorção, Lyubchik et. al., fez um estudo simultâneo do efeito de sorção dos íons Co, Ni e Cr.

### Planejamento experimental

O planejamento experimental incluiu as duplicatas e um ponto central em triplicata, totalizando 19 experimentos. A Tabela 6 apresenta as combinações do planejamento e a média dos resultados da remoção dos íons metálicos expressos em percentual.

Os resultados do planejamento indicaram uma maior remoção dos íons metálicos quando presentes em concentrações de 2,0 mg/L de Cu e Cr e 20,0 mg/L de Al. Pode-se notar também, de acordo com os modelos matemáticos gerados pelo planejamento para cada íon metálico, mostrado na Tabela 7, que a variável que apresentou maior efeito no planejamento fatorial foi a concentração.

Tabela 6– Planejamento Experimental  $2^3$  com respostas experimentais expressas em percentual sorvido.

Ensaio	Variáveis			% Sorvido		
	Conc.	Temp.	Tempo	Cu <sup>2+</sup>	Cr <sup>6+</sup>	Al <sup>3+</sup>
1	+	-	-	8,02 ± 5,42	89,98 ± 0,76	27,66 ± 0,47
2	-	-	-	100	100	100
3	-	+	-	100	100	99,78 ± 0,08
4	+	-	+	24,20 ± 1,70	98,34 ± 0,02	42,27 ± 0,91
5	-	-	+	100	100	98,49 ± 0,08
6	-	+	+	100	94,44 ± 0,0	100
7	+	+	-	22,91 ± 0,80	88,74 ± 1,07	29,25 ± 1,37
8	+	+	+	25,28 ± 1,03	96,91 ± 1,36	46,93 ± 0,51
0	0	0	0	27,73 ± 2,30	99,73 ± 0,09	66,03 0,90

Tabela 7– Modelos matemáticos dos efeitos das variáveis no resultado de sorção.

Íon metálico	Modelo matemático	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> Adj.	R <sup>2</sup> Pred.	Desvio Padrão
<b>Cu<sup>2+</sup></b>	+57.11-37.00A+2.00B+2.32C+2.00AB +2.32AC -1.73BC-1.73ABC	0,9980	0,9966	0,9929	2,11
<b>Cr<sup>6+</sup></b>	+ 93.97 - 0.48A + 2.07C + 2.07AC	0,9514	0,9410	0,9136	0,72
<b>Al<sup>3+</sup></b>	+ 67.79 - 31.27A + 3.71C + 4.37AC	0,9982	0,9978	0,9968	1,44

\*A = Concentração; B = Temperatura e C = Tempo.

Estes dados podem ser comprovados pelos diagramas de Pareto calculados para Al, Cu e Cr identificados nas Figuras 16, 17 e 18, respectivamente. Os resultados de Pareto foram calculados para um nível de confiança de 95% onde o  $p$ , ou seja, a probabilidade é igual a 0,05. De acordo com o gráfico de Pareto, podemos prever os fatores que são significantes e insignificantes no planejamento fatorial. Todos os fatores que apresentarem valores maiores que  $p$  foram significantes, assim pode-se concluir que a concentração foi um fator muito significativo para o Al<sup>3+</sup> e Cu<sup>2+</sup> e que para cada íon analisado há uma particularidade da significância dos fatores.

De acordo com a análise do gráfico de Pareto para o Cr, o tempo e a interação entre concentração e tempo são os fatores que mais influenciam nos resultados do planejamento, a concentração também tem significância no planejamento, porém menor que os dois fatores ditos anteriormente. A temperatura é um fator não significativo para todos os íons metálicos.

Os efeitos das variáveis na sorção simultânea dos íons metálicos são observados nos Diagramas de Pareto (Figuras 16, 17 e 18).

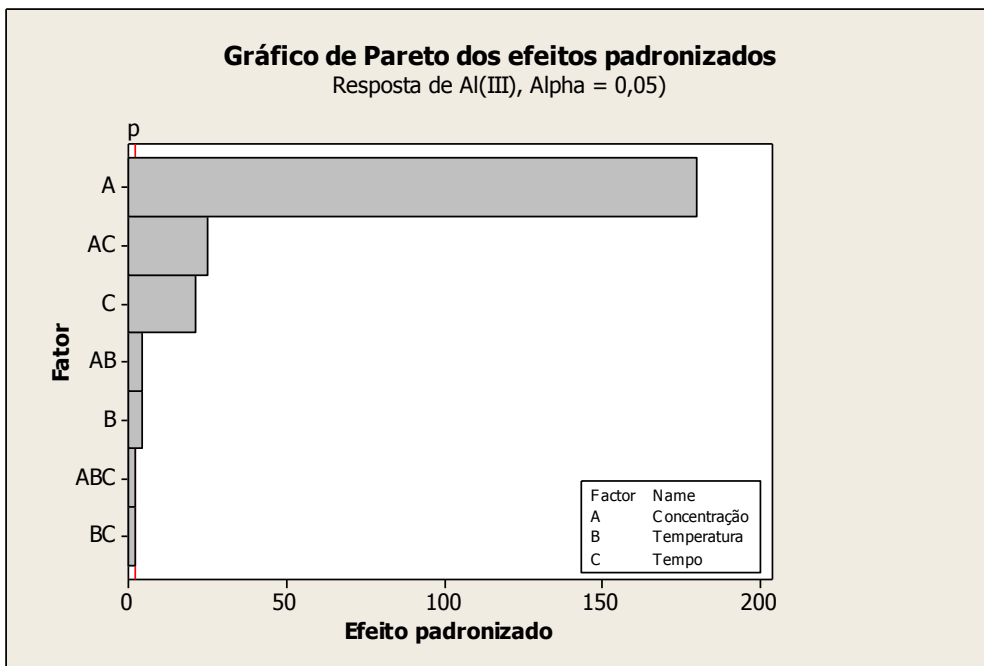


Figura 16– Diagrama de Pareto para a sorção do íon  $Al^{3+}$  no resíduo de moinha

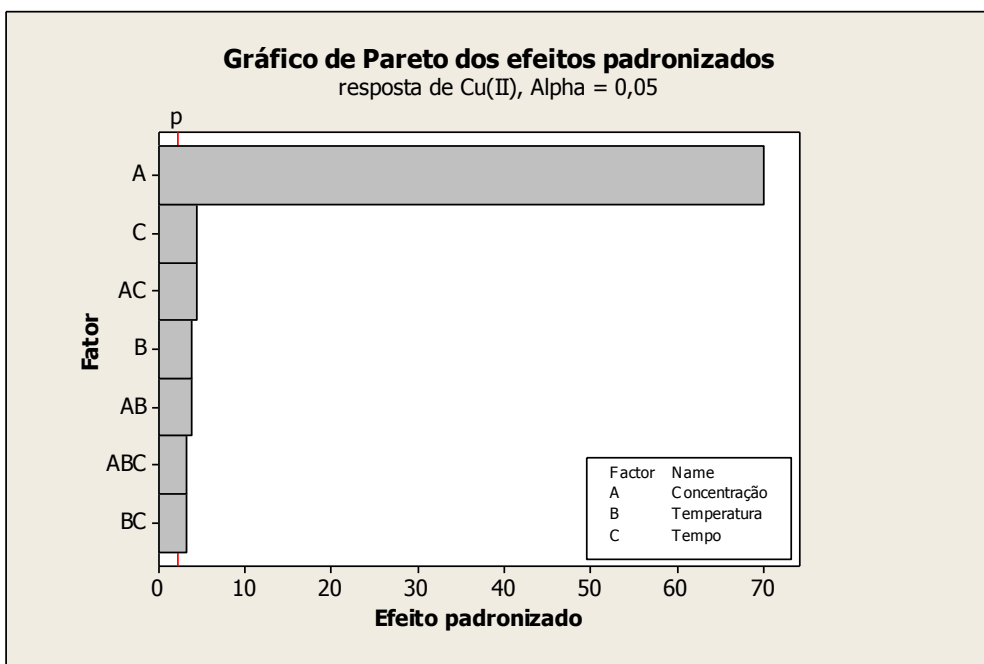


Figura 17– Diagrama de Pareto para a sorção do íon  $Cu^{2+}$  no resíduo de moinha.

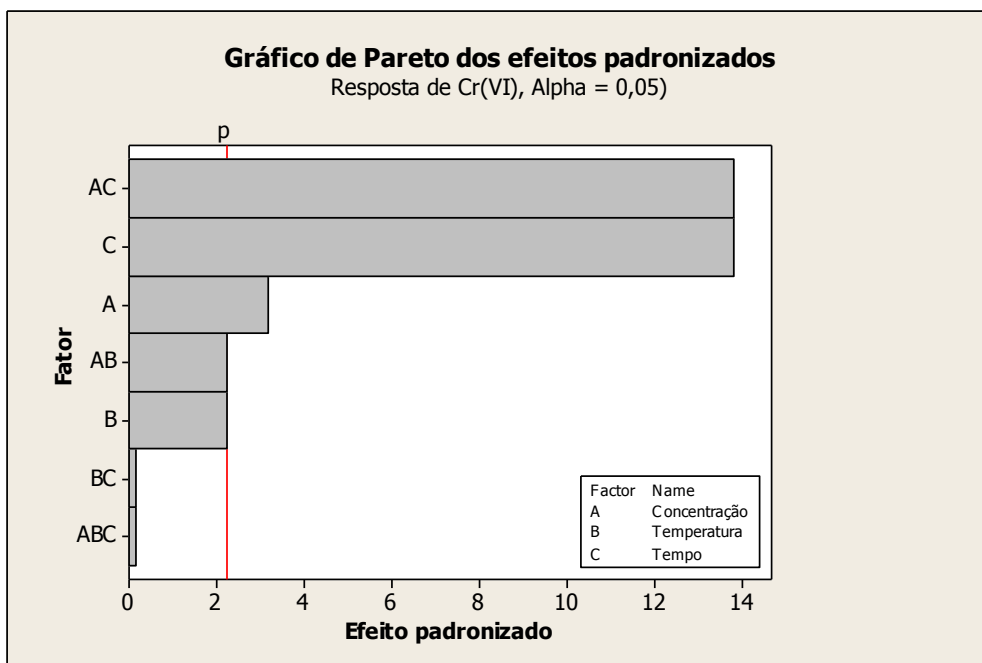


Figura 18– Diagrama de Pareto a sorção do íon  $\text{Cr}^{6+}$  no resíduo de moinha.

De acordo com o trabalho publicado por Lima (2011), o efeito da concentração tem grande influência no estudo de sorção.

### Aplicação do resíduo de moinha em amostras reais

O resíduo de moinha de carvão ativado foi aplicado em uma amostra de água natural coletada em tanque de criação de peixes. Após a coleta, a amostra foi enriquecida com os íons metálicos estudados na concentração de 30,0 mg/L de cada íon. Considerando que a matriz dessa água é complexa devido a orgânicos presentes que poderiam atuar como possíveis interferentes no processo de sorção, foi realizado um estudo de caracterização da amostra de água antes de ser tratada com o resíduo e após tratamento. Os laudos de caracterização da água antes e depois da aplicação do resíduo são apresentados no Anexo I.

A aplicação do resíduo em soluções aquosas enriquecidas com os íons metálicos estudados (Al, Cu e Cr) foram avaliadas por Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (AAS). As soluções tiveram alta remoção dos íons metálicos na amostra aquosa, sem que os outros componentes da matriz interferissem no efeito de sorção. Dentro dos parâmetros otimizados de concentração inicial de íons metálicos, pH, tempo e temperatura ambiente, o resíduo removeu 99,8 % dos íons  $\text{Al}^{3+}$ , 69,6 % de íons  $\text{Cu}^{2+}$  e 97,8 % dos íons  $\text{Cr}^{6+}$ , presentes simultaneamente na água analisada.

Na Tabela 8, estão apresentados o resultado do estudo de sorção de alguns íons metálicos estudados por diversos autores a partir de diferentes tipos de sorvente.

Tabela 8 – Sorção de íons metálicos e resultados.

<b>Autor</b>	<b>Tipo de sorvente</b>	<b>pH</b>	<b>Íon estudado</b>	<b>% Sorvido</b>
SOUZA et. al., 2009	Carvão ativado granular comercial	6	Cr <sup>6+</sup>	99,0
IMAMOGLU e TEKIR 2007	Casca de avelã	5,7	Cu <sup>2+</sup> e Pb <sup>2+</sup>	99,6 e 97,2
KOBYA et. al., 2005	Casca de damasco	6,5	Cu <sup>2+</sup>	-
Este trabalho	Resíduo de moinha	4	Al <sup>3+</sup> , Cu <sup>2+</sup> e Cr <sup>6+</sup>	99,8; 69,6 e 97,8

Os resultados apresentados na Tabela 8, mostram um alto percentual sorvido dos íons metálicos analisados pelos autores, o mesmo foi encontrado neste trabalho. Podemos observar também a importância de se analisar o efeito do pH da solução para que a sorção seja mais efetiva.



---

## 6. CONCLUSÕES

O presente trabalho realizou a caracterização e a avaliação do resíduo da moinha de carvão ativado como sorvente de íons metálicos para a aplicação em amostra de água, proveniente de tanque de peixes dopada com os íons  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{6+}$ . Os resultados foram satisfatórios, pois os íons metálicos foram removidos com eficiência na solução mista pelo resíduo de carvão.

A caracterização do resíduo mostrou que o sólido possui características adsorptivas, com área superficial disponível com capacidade de adsorver substâncias, apesar de ser inferior ao carvão ativado comercial.

Foi observado que a partir de uma concentração de 32,0 g/L de resíduo, a eficiência de remoção dos íons metálicos em solução estabiliza. A sorção simultânea apresentou melhores eficiências de remoção em pH 4.

O equilíbrio de sorção ocorre nos primeiros minutos de tempo de contato, mesmo para concentrações elevadas dos íons metálicos.

A concentração inicial dos íons na solução foi a variável que apresentou maior efeito sobre os resultados. A temperatura não apresentou efeito significativo na remoção dos íons, enquanto o tempo teve um efeito positivo na remoção do íon  $\text{Cr}^{6+}$ .

A aplicação em amostra real de água fortificada com os íons metálicos, o resíduo mostrou-se promissor, removendo com eficiência os íons metálicos sem influência significativa de outros contaminantes presentes na água bruta.

Portanto, pode-se sugerir que o resíduo de moinha descartado pela indústria de carvão, pode ser utilizado com eficiência no tratamento de efluentes com elevados teores de Al, Cr e Cu. O material pode ser disponibilizado com baixo custo, uma vez que era destinado à aterros industriais. Além disso, abrem-se perspectivas para condução de estudos com o material em leito fixo.

---

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT NBR 12075. Determinação granulométrica em Carvão Ativado.

ABNT NBR 12077. Determinação de umidade.

AGUIAR, M. R. M. P. D.; Novaes, A. C.; et al. (2002). "Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos." Química Nova**25**: 1145-1154.

ALAM, Md. Z., AMEEM, E.S., MUYIBI, S.A., KABBASHI, N. A. The factors affecting the performance of activated carbon prepared from oil palm empty fruit bunches for adsorption of phenol. *Chem. Eng. J.* 155 (2009) 191-198.

AL-OTHMAN, Z. A., Ali, R. et al. (2012). "Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies." Chemical Engineering Journal 238-247.

ANIRUDHAN, T.S.; SREEKUMARI, S. S. Adsorptive removal of heavy metal ions from industrial effluents using activated carbon derived from waste coconut buttons. *Journal of Environmental Sciences* 2011, 23(12) 1989–1998.

ARKAYA, J.L.; TEJEDA, C.M.; SALAZAR, U.; SILVA, E.J.; URDANETA, K.; VARELA, K. La Intoxicación con Cobre Disminuye la Sobrevida e Induce Alteraciones Neurológicas en *Drosophila Melanogaster*. **InvesteClin**, Venezuela, n. 54(1), p. 47-57, 2013.

ASTM D 2866-94 (Reapproved 1999). Standard Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon.

ASTM D 4607-94 (Reapproved 1999). Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon.

ASTM D 3838-80 (Reapproved, 1999). Standard Test Method for pH of Activated Carbon.

ASTM D 5029-98 (Reapproved, 1999). Standard Test Method for Water Solubles in Activated Carbon.

---

ASTM D 2854-96 (Reapproved, 2000). Standard Test Method for Apparent Density of Activated Carbon.

ATKINS, P.; de PAULA, J. Physical Chemistry, 7th Edn, Oxford University Press, Oxford, UK, 2002.

AYGÜN, Y.S.; DUMAN, I. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties, *Microporous and Mesoporous Materials*, v.66, p. 189-195, 2003.

BAÇAOUI, A. S. ,YAACOUBI, A., DAHBI, A., BENNOUMA, C., Luu, R.P.T., MALDONADO-HODAR, F. J., RIVERA-UTRILLA, J. E MORENO-CASTILLA, C., (2001). Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes” *Carbon*,39 (3), 452-432.

BACCAR, R.; BOUZID, J.; FEKI, M.; MONTIEL, A. Preparation of Activated Carbon From Tunisian Olive-waste Cakes and its Application for Adsorption of Heavy Metal Ions. **JournalofHazardousMaterials**, n. 162, p. 1522-1529, 2009.

BARCELOS, T.D.J. Cobre: Vital ou Prejudicial para a Saúde Humana? Dissertação para Obtenção do Grau de Mestre em Medicina pela Universidade da Beira Interior.Covilhã, junho de 2008.

BARROS, A.J.M.; PRASAD, S.; LEITE, V.D.; SOUZA, A.G. Estudo Termogravimétrico do Processo de Sorção de Metais Pesados por Resíduos Sólidos Orgânicos. **Eng. Sanit. Ambient**, vol. 11, n. 2, p. 184-190, 2006.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.; BRUNS, E. R. Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. Ed. Unicamp: Campinas, 2003.

BERTOLI, A. C.; Efeitos do Cádmio e do Chumbo no Crescimento, Translocação e Teor de Nutrientes Tomateiro (*Lycopersicon esculentum*) Cultivado em Solução Nutritiva. Dissertação (Mestrado em Agroquímica); Universidade Federal de Lavras; Lavras, MG, 2011.

---

BOEHM, H. P. Chemical Identification of Surface Groups. *Advances in Catalysis*. V. 16, 179-197, 1966.

BONDY, S.C. The Neurotoxicity of Environmental Aluminum is Stillna Issue. **NeuroToxicology**, n. 30, p. 575-581, 2010.

BUENO, C. I. C.; W. A. CARVALHO. Remoção de Chumbo (II) em sistemas descontínuos por carvões ativados com ácido fosfórico e vapor. *Quím. Nova*, Vol. 30, N°. 8, 1911-1918, 2007.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria n. 1469, de 28 de dezembro de 2000. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 29 dez. 2000. Seção 1.

BRINQUES,G.B. Adsorção de Tolueno de Solução Aquosa em Leito de Carvão Ativado em Planta Piloto. Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Porto Alegre, 2005.

BRUM, S. S. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Lavras, Brasil, 2007.

BRUNAUER, S.; EMMET, P. H.; TELLER, E. Surface area measurements of activated carbon, silica gels and other adsorbents. *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309-319.

CALABUIG, G. *Medicina Legal y Toxicología*, 6ª Edición; E. Villanueva Cañadas, Masson; 939-967; Barcelona; Espanha, 2004.

CASTILLA, C.M.; MARÍN, F.C.; RAMÓN, M.V.L.; MERINO, M.A.A. Chemical and Physical Activation of Olive-mill Waste Water to Produce Activated Carbons. **Carbon**, n. 39, p. 1415-1420, 2001.

CEOTTO, C.S.; Comparação de Técnicas Analíticas para Determinação de Elementos Traço em Soluções de Amostras Ambientais. Monografia (Bacharel em Química) Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória-ES, 2009.

---

CHAVES, T. F.; QUEIROZ, Z. F.; et al. Uso da Cinza da Casca do Arroz (CCA) obtida da geração de energia térmica como adsorvente de Zn(II) em soluções aquosas. *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 6, 1378-1383, 2009.

CHIANG, H. L.; C. P. HUANG; P. C. CHIANG. The surface characteristics of activated carbon as affected by ozone and alkaline treatment. *Chemosphere*, 47 (2002) 257.

CLAUDINO, A. Preparação de Carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes, Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

COL, J. A. da; Desenvolvimento de Método Analítico com Emprego da Espectrometria de Absorção Atômica para a Determinação de Cd, Fe, Pb e Zn em Amostras de Interesse Alimentício. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2008.

COLACIOPPO, S. Higiene e Toxicologia Ocupacional –Metais Pesados; Universidade de São Paulo; Brasil; 2001;

Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução N° 430, de 13 de maio de 2011.

COULSON, J. M.; Richardson, J. F.; Tecnologia Química. Edição da Fundação Calouste Gulbenkian. Portugal: Lisboa, 1985. Volume III.

COUTO, G. M. Utilização da serragem de Eucalyptus sp. na preparação de carvões ativados. Dissertação em Ciência e Tecnologia da Madeira. Universidade Federal de Lavras. 115 p. 2009.

COUTINHO, B.M.F; GOMES.S.A; TEIXEIRA.G.V. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas a base de divinilbenzeno, *Química Nova*, v.24, p.808-818, 2001.

CORTÉS, J.C.; GIRALDO, L.; GARCÍA, A.A.; GARCÍA, C.; MORENO, J.C. Oxidación de um Carbón Activado Comercial Y Caracterización Del Contenido de Grupos Ácidos Superficiales. **Rev. Colomb. Quím.**, 37(1), p. 55-65, 2008.

---

COSTA, C.A.; SCHNEIDER, I.A.H.; RUBIO, J. Remoção de Metais Pesados por Sorção em Subproduto do Beneficiamento de Carvão.

CUNICO, M.W.M.; CUNICO, M.M.; MIGUEL, O.G.; ZAWADZKI, S.F.; PERALTA-ZAMORA, P.; VOLPATO, N. Planejamento Fatorial: Uma Ferramenta Estatística Valiosa para a Definição de Parâmetros Experimentais Empregados na Pesquisa Científica. **Visão Acadêmica**, Curitiba, vol. 9, n. 1, 2008.

CRESPO, A. A. Estatística Fácil. 18 ed. São Paulo: Saraiva. 2002.

DUARTE, L.C.; JUCHEM, P.L.; PULZ, G.M.; BRUM, T.M.M.; LICCARDO, A.; FISCHER, A.C.; ACAUAN, R.B. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. *Pesquisas em Geociências*, v.30(2), p.3-15, 2003.

FELSNER, M.L.; BRUNS, R.E.; MATOS, J.R. Influência do Material e Volume do Porta-Amostra na Determinação Termogravimétrica do Teor de Cinzas em Mel. **Quim. Nova**, vol. 28, n. 4, p. 713-715, 2005.

FIGUEIREDO, J.L.; RIBEIRO, F.R. Catálise Heterogênea, Porto, Portugal, Fundação Calouste Gulbenkian & Ca., Ltda, p.54-58; 70-75, 1989.

GALDÁMEZ, E.V.C. Aplicação das Técnicas de Planejamento e Análise de Experimentos na Melhoria da Qualidade de um Processo de Fabricação de Produtos Plásticos. Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

GOMES, L.L.V. Adsorção como Alternativa para Dessulfurização Profunda da Gasolina Brasileira: Estudo para Remoção do Benzotiofeno. Monografia submetida à Coordenação de curso de graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

---

GOTTIPATI, R.; MISHRA, S. Process optimization of adsorption of Cr (VI) on activated carbons prepared from plant precursors by a two-level full factorial design. Chem. Eng. J. 160 (2010) 99-107.

GUIMARÃES, C. Espectroscopia Raman e Infravermelho na molécula (4E)-4((E)-3-fenilalilidenomanino)-1,2-dihidro-2,3-dimetil-1-fenilpirazol-5-ona. Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal de Mato Grosso. Cuiabá – MT, 2011.

GUIMARÃES, I. S. Oxidação de carvões ativados de endocarpo de coco da baía com soluções de HNO<sub>3</sub> e uma investigação sobre o método de Boehm. Dissertação de Mestrado em Química. Universidade Federal da Paraíba. 2006. 81 p.

GRASSI, M. T.; SCHNITZLER, D. C.; QUINAIA, S. P. Aplicação de planejamento fatorial a protocolo de extração e fixação de sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA) em amostras de sedimento. Quim. Nova 32 (5) (2009) 1315-1320.

HAYASHI, J.; KAZEHAHA, A.; MUROYAMA, K.; WATKINSON, A.P. Preparation of Activated Carbon from Lignin by Chemical Activation. **Carbon**, n. 38, p. 1873-1878, 2000.

HORVATH, G.; KAWAZOE, K. J. Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon. Chem. Eng. Japan 16 (1983) 470.

IMAMOGLU, M.; TEKIR, O. Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks. Desalination 228 (2008) 108–113

IT – PA – 03. Determinação do número de iodo. AlphaCarbo. 2011.

JANKOWSKA, H.; ŚWIATKOWSKI, A.; CHOMA, J. Active Carbon. Chichester: Ellis Horwood, 1991.

KADIRVELU, K.; Kavipriya, M.; Karthika, C.; Radhika, M.; Vennilamani, N.; Pattabhi, S. Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application

---

for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. *Bioresource Technology* 87 (2003) 129–132.

KAHLOW, S. Pirolise de polipropileno pós-consumo visando a obtenção de novos produtos, Dissertação de Mestrado, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

KHALILI, N.R.; CAMPBELL, M.; SANDI, G.; GOLAS, J. Production of Micro- and Mesoporous Activated Carbon from Paper Mill Sludge. **Carbon**, n. 38, p. 1905-1915, 2000.

KIM, D. J.; LEE, H. I.; YEI, J. E.; KIM, S. J.; KIM, J. M. Ordered mesoporous carbons: implication of surface chemistry, pore structure and adsorption of methyl mercaptan. *Carbon*, 43: 1868. 2005.

KOBYA, M.; DEMIRBAS, E.; SENTURK, E.; INCE, M.; Adsorption of heavy metals ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot Stone, *Bioresource Technol* 96 (2005) 1518.

LARINE, L. Et al; "Toxicologia"; 3º Edição; Manole Ltda;1997; 131-138.

LAVARDA, F. L. Estudo do Potencial de Biossorção dos Íons Cd (II), Cu (II) e Zn (II) pela Macrófita *Eichhornia crassipes*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. 2010. 114 p.

LEMIRE, J.; APPANNA, V.D. Aluminum Toxicity and Astrocyte Dysfunction: A Metabolic Link to Neurological Disorders. **Journal of Inorganic Biochemistry**, n. 105, p. 1513-1517, 2011.

LIMA, E.C.; BRASIL, J.L.; VAGHETTI, J.C.P.; ROYER, B.; SANTOS JUNIOR, A. A.; SIMON, N. M.; PAVAN, F. A.; DIAS, S. L. P. Planejamento estatístico de experimentos como uma ferramenta para otimização das condições de biossorção de Cu (II) em batelada utilizando-se casca de nozes pecã como biossorvente. *Quim. Nova* 30 (3), 2007.

LIMA, L.S. Sorção de Íons Metálicos em Carvões Ativados Pulverizados Preparados a Partir de Diferentes Materiais de Partida. Tese de Doutorado, Guarapuava, 2013.



---

LYUBCHIK, S. B.; LYUBCHIK, A. I.; LYGINA, E. S.; LYUBCHIK, S. I.; MAKAROVA, T. L.; VITAL, J.; REGO, A. M. B.; FONSECA, I. M. *Simultaneous removal of 3d transition metals from multi-component solutions by activated carbons from co-mingled wastes*. Science Direct. Separation and Purification Technology 60 (2008) 264–271.

LOUREIRO, L.F. Avaliação da Adsorção do Herbicida 2,4-D em Carvão Ativado em Pó e Granular por Meio de Análises de Isotermas de Adsorção Utilizando Diferentes Qualidades de Água. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória-ES, 2012.

MALISKA, A.M. Microscopia Eletrônica de Varredura e Análise. Universidade Estadual de Santa Catarina – UFSC.

MARINOV, S.P.; GONSALVES, L.; STEFANOVA, M.; YPERMAN, J.; CARLEER, R.; REGGERS, G.; YÜRÜM, Y.; GROUDEVA, V.; GADJANOV, P. Combustion Behaviour of Some Biodesulphurized Coals Assessed by TGA/DTA. **Termochimica Acta**, n. 497, p. 46-51, 2010.

MEENA, A. K; MISHRA, G. K.; RAI, P. K.; RAJAGOPAL, C.; NAGAR, P. N. Removal of Heavy Metal Ions From Aqueous Solutions Using Carbon Aerogel as na Adsorbent. **JournalofHazardousMaterials**, India, n. B122, p. 161-170, 2005.

NATALE, F. Di; A. Erto; A. Lancia; D. Musmarra. A descriptive model for metallic ions adsorption from aqueous solutions onto activated carbons. J. of Harvard. Mat. 169 (2009) 360-369.

NIEDERSBERG, C. Ensaios de adsorção com carvão ativado produzido a partir da casca do Tungue (Aleurites Fordii), resíduo do processo de produção de óleo. Dissertação de mestrado em Tecnologia Ambiental. UNISC, 2012. 65p.

NUNES, D.L. Preparação de carvão ativado a partir de torta prensada de Raphanus Sativus L. e utilização para clarificação de soluções, Dissertação de Mestrado, Departamento de Farmácia, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2009.

---

PERÁZIO, B.A.A. Efeitos Axiais e Centrais Sobre a Eficiência do Delineamento Composto Central. Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, Minas Gerais, 2010.

PEREIRA, F. A. V.; Impregnação de carvão ativado para remoção de enxofre do óleo diesel por adsorção. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2011. 164 p.

PEREIRA, J.G.; OKUMURA, F.; RAMOS, L.A.; CAVALHEIRO, É.T.G. Termogravimetria: Um Novo Enfoque para a Clássica Determinação de Cálcio em Cascas de Ovos. **Quim. Nova**, vol. 32, n. 6, p. 1661-1666, 2009.

PYRZYŃSKA, K.; BYSTRZEJEWSKI, M. Comparative Study of Heavy Metal Ions Sorption Onto Activated Carbon, Carbon Nanotubes, and Carbon-encapsulated Magnetic Nanoparticles. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, n. 362, p. 102-109, 2010.

PYZIY, A.M.; PODDUBNAYA, O.I.; ALONSO, A.M. Surface Chemistry of Phosphorus Containing Carbons of Lignocellulosic Origin. **Carbon**, n. 43, p. 2857, 2003.

QUANTACHROME INSTRUMENTS, User Manual, Nova series windows-based operating and data analysis software, Nova win, 2002.

ROCHA, W.D.; LUZ, J.A.M.; LENA, J.C.; BRUÑA-ROMERO, O. Adsorção de Cobre por Carvões Ativados de Endocarpo de Noz Macadâmia e de Semente de Goiaba. **REM:R. Esc. Minas, Ouro Preto**, 59(4), p. 409-414, 2006.

RODRÍGUEZ, G. J. C.; BARIELA, G. J.; HERRERO, L. C.; GARCÍA, M. S.; PEÑA, C. R. M. Direct and Combined Methods for the Determination of Chromium, Copper, and Nickel in Honey by Electrothermal Atomic Absorption Spectroscopy. **J. Agric. Food Chem.**, n. 53, p. 6616-6623, 2005.

RODRIGUEZ, Y. M.; SALINAS, L. P.; RIOS, C. A.; VARGAS, L. Y. *Adsorbentes a base de cascarilla de arroz en la retención de cromo de efluentes de la industria de curtiembres.*

---

Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial. Vol 10 No. 1 (146 - 156) Enero - Junho 2012.

SILVA FILHO, C. J.; Mota, D. L. F.; Seolatto, A. A. Avaliação da eficiência da adsorção de chumbo, cádmio e cromo pela biomassa da casca do pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.), 2012.

SILVA JUNIOR, U. G.; Dantas, H. V.; Lima, M. B. Adsorção de metais em água de produção através de um argilomineral. In: II Congresso de pesquisa e inovação da rede norte nordeste de educação tecnológica (CONNEPI), 2007, João Pessoa.

SILVA, L.B.; SAN MARTIN, A.B.; NASCIMENTO, M.A.C.; CAPELLO, O.; ANDRADE, C.G.T.J.; ARAGÃO, P.H.A. Microscópio Eletrônico de Varredura e suas aplicações. Universidade Estadual de Londrina – UEL.

SILVA, M.A. Ensaios de Toxicidade Aguda e Crônica com Cd, Cu e (Cd + Cu) em Tilápias do Nilo (*Oreochromis niloticus*). Dissertação apresentada ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo para obtenção de título de Mestre em Ciências, Piracicaba, 2013.

SILVERSTEIN, R. M.; Spectrometric identification of organic compounds. 5<sup>th</sup> ed. 1916.

SONI, M.G.; WHITE, S.M.; FLAMM, W.G.; BURDOCK, G.A. Safety Evaluation of Dietary Aluminum. *Regul Toxicol Pharmacol.* 33(1), p. 66-79, 2001.

SOUZA, R.S.; CARVALHO, S.M.L.; GARCIA JÚNIOR, M.R.L.; SENA, R.S.F. Adsorção de Cromo (VI) por Carvão Ativado Granular de Soluções Diluídas Utilizando um Sistema Batelada sob pH Controlado. **Acta Amazonica**, vol. 39(3), p. 661-668, 2009.

STUART, B.; ANDO, D.J., GEORGE, W.O.; MCINTYRE, P.S. Modern infrared spectroscopy. 2.ed. New York: John Wiley & Sons, 1996. p.180.

TENG, H.; Ho, J-A.; Hsu, Y-F. Preparation of activated carbons from bituminous coals with CO<sub>2</sub> activation – Influence of coal oxidation. *Carbon* 35 (2), 275-283 (1997).

---

TENG, H.; Yeh, T-S; Hsu, L-Y. Preparation of activated carbons from bituminous coal with phosphoric acid activation. *Carbon* 36 (9), 1387-1395 (1998).

TOMASZEWSKI, W.; GUN'KO, V. M.; ZIEBA, S.; LEBODA, R.; Structural characteristics of modified activated carbons and adsorption of explosives. *J. Colloid Interface Sci*, 266: 288. 2003

US Environmental Protection Agency (USEPA) Decision-makers guide to solid waste management. Nº 530-R-95-023. 2 ed. Office of Solid Waste and Emergency Response, 1992.

VASQUES, A.R. Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis-SC, 2008.

Venturim, J. B.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 2002.

VICENTINI, F.C.; FIGUEIREDO-FILHO, L.C.S.; JANEGITZ, B.C.; SANTIAGO, A.; PEREIRA-FILHO, E.R.; FATIBELLO-FILHO, O. Planejamento Fatorial e Superfície de Resposta: Otimização de um Método Voltamétrico para a Determinação de Ag(I) Empregando um Eletrodo de Pasta de Nanotubos de Carbono. **Quim. Nova**, vol. 34, n. 5, p. 825-830, 2011.

VOGEL, Arthur Israel. *Química Analítica Quantitativa* (Trad. Horacio Macedo). - 5.ed. Rio de Janeiro: LTC, 1992.

YOKEL, R.A. The Speciation of Metals in Mammals Influences their Toxicokinetics and Toxicodynamics and Therefore Human Health Risk Assessment; *Journal of Toxicology and Environmental Health-Part B-Critical Reviews*; Vol. 9 (1): 63-85; January/February; 2006.

---

## ANEXO I