



UFAM

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS
OBTIDOS DE CARVÃO ATIVADO (BORRA OLEOSA) E ÓXIDO
DE FERRO SINTÉTICO VISANDO APLICAÇÃO EM AMBIENTE
AQUOSO

FRANCISCO ALEXANDRE FERNANDES MARIANO

MANAUS - AM
Maio/2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS
OBTIDOS DE CARVÃO ATIVADO (BORRA OLEOSA) E ÓXIDO
DE FERRO SINTÉTICO VISANDO APLICAÇÃO EM AMBIENTE
AQUOSO

FRANCISCO ALEXANDRE FERNANDES MARIANO

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Química da
Universidade de Federal do Amazonas
como requisito parcial para obtenção
do grau de Mestre em Química, área de
concentração Físico-Química.

Prof. Dr. PAULO ROGÉRIO DA COSTA COUCEIRO
Orientador

MANAUS - AM
Maio/2014

Mariano, Francisco Alexandre Fernandes

M333p Preparação e caracterização de compósitos de carvão ativado (borra oleosa) e óxido de ferro sintético visando aplicação em ambiente aquoso / Francisco Alexandre Fernandes Mariano - Manaus, 2014.

91f. il. color. preto/branca

Dissertação (mestrado em Química) - Universidade Federal do Amazonas.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Rogério da Costa Couceiro

1. Carvão Ativado 2. Metais traços 3. Isoterma de Langmuir I. Couceiro, Paulo Rogério da Costa (Orient.) II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

CDU 2007 628.4.048(043.3)

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS OBTIDOS DE
CARVÃO ATIVADO (BORRA OLEOSA) E ÓXIDO DE FERRO
SINTÉTICO VISANDO APLICAÇÃO EM AMBIENTE AQUOSO

FRANCISCO ALEXANDRE FERNANDES MARIANO

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Paulo Rogério da Costa Couceiro (presidente)
Universidade Federal do Amazonas



Prof. Dr. Márcio César Pereira (membro externo)
Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri



Profa. Dra. Neila de Almeida Braga (membro interno)
Universidade Federal do Amazonas

Manaus, 06 de maio de 2014.

Dedico esta dissertação a toda minha família e em especial a Elaine (esposa) Alexandre Carlos e Cristina Alexandra (filhos) pela compreensão do tempo não compartilhado durante o período desta minha realização profissional.

Obrigado.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus pela realização e conclusão deste trabalho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Paulo Rogério da Costa Couceiro, pelo incentivo, pelo carinho, pela força, pela amizade pelo apoio para comigo durante esses três anos de estudo.

A minha irmã, Wilza , que sempre acreditou e acredita em mim e me dá força, coragem e estímulo para nunca desistir.

A toda a minha família pela força e torcida pela conclusão deste trabalho.

A minha sogra, Darcy, pelo amor, carinho, compreensão e preocupação.

Aos meus grandes amigos Victor Freitas, Isadora Ribeiro, David pelo suporte, companheirismo e paciência comigo.

Aos amigos da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) e da Universidade de Federal de Minas Gerais (UFMG) que auxiliaram na obtenção de dados experimentais.

A todo time da Fundação Nokia pelo apoio e confiança.

A Universidade Federal do Amazonas, pela oportunidade.

Ao Departamento de Geociências e professoras Adriana Maria Coimbra Horbe e Carolina Michelin de Almeida pela disponibilização dos equipamentos de DRX e MEV.

Ao Laboratório de Pesquisa e Ensaio em Combustíveis (LAPEC) e Laboratório de Físico - Química da UFAM pela infraestrutura oferecida.

A FAPEAM pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho.

A todos que direta ou indiretamente, colaboraram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Os compósitos foram preparados a partir de carvão ativado (CA) de borra oleosa impregnado com óxido de ferro sintético, nas proporções de 1:1 e 4:1, e temperaturas de 400, 600 e 800 °C. Os compósitos e CA foram investigados e comparados suas capacidades de remoções de compostos orgânico (azul de metileno, MB) e inorgânicos (Cd^{2+} e Pb^{2+}) em sistema aquoso. Esses materiais foram caracterizados pelas técnicas analíticas de espectroscopia no infravermelho, termogravimetria, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X e espectroscopia Mössbauer (somente óxido de ferro). Exceto o CA, os demais materiais apresentaram variados graus de magnetização frente a imã de mão. Essa característica foi devida a presença de magnetita e/ou maghemita e/ou ferro metálico confirmada pela espectroscopia de infravermelho e difração de raios X. O óxido de ferro trata-se de uma hematita estequiométrica e cristalina confirmada, principalmente pela espectroscopia Mössbauer. Os compósitos e CA apresentaram estabilidade térmica superior a 300 °C. Os testes de capacidade de remoção do MB, Cd^{2+} e Pb^{2+} foram realizados a temperatura ambiente e em pH ~4,5. A capacidade de adsorção do CA para o MB foi de 141,6 mg g⁻¹, esse valor foi superior ao observado para os compósitos em que variou entre 128,8 (CP611) e 99,4 mg g⁻¹ (CP811). O processo de adsorção para o MB apresentou melhores valores de correlações para isoterma de Langmuir, típico de adsorção em monocamada. A área superficial foi estimada indiretamente pelos valores máximos de capacidade de adsorção do MB pelos materiais estudados, para o CA com 273 m² g⁻¹ e para os compósitos entre 247 m² g⁻¹ (CP611) e 191 m² g⁻¹ (CP811). Os compósitos apresentaram excelentes resultados para remoção para o Cd^{2+} que variou de 223 (CP411) a 503 mg g⁻¹ (CP611), enquanto que o Pb^{2+} variou de 218 (CP841) a 486 mg g⁻¹ (CP611), em comparação valores encontrados na literatura. Os compósitos também são melhores representados por Langmuir. O compósito CP611 apresentou maior afinidade de adsorção pelo Cd^{2+} a maior presença de fase magnética enquanto que o CP811 teve maior afinidade pelo Pb^{2+} por ter maior contribuição de carvão ativado na sua composição. Esses materiais são ótimos para remediação de MB, Cd^{2+} e Pb^{2+} .

Palavras-chaves: Compósitos, Metais traços, Adsorção, Isoterma de Langmuir.

ABSTRACT

Composites were prepared with activated carbon (AC) of oily sludge impregnated with synthetic iron oxide in proportions 1:1 and 4:1, and temperatures of 400, 600 and 800 °C. Composites and CA were investigated and compared their capability to removal of organic (methylene blue, MB) and inorganic compounds (Cd^{2+} and Pb^{2+}) in the aqueous system. These materials were characterized by analytical techniques of infrared spectroscopy, thermogravimetry, scanning electron microscopy, X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy (only iron oxide). Except CA, other materials showed varying degrees of magnetization in the presence of magnet hand. This characteristic was due to the presence of magnetite and/or maghemite and/or metallic iron confirmed by infrared spectroscopy and X-ray diffraction. Iron oxide it a stoichiometric and crystalline hematite confirmed mainly by Mössbauer spectroscopy. Composites and CA showed upper thermal stability to 300 °C. Tests removal capability of the MB, Cd^{2+} , and Pb^{2+} were carried out at room temperature and pH~4.5. Adsorption capacity for MB for the CA was 141.6 mg g^{-1} , this value was higher to that observed for the composites ranged between 128.8 (CP611) and 99.4 mg g^{-1} (CP811). The adsorption process for the MB showed better correlation values for the Langmuir isotherm, typical monolayer adsorption. The surface area was estimated indirectly by the maximum values of MB adsorption capacity of the studied materials, where AC of $273 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and the composites between $247 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (CP611) and $191 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (CP811). Composites showed excellent results for removal to Cd^{2+} ranged from 223 mg g^{-1} (CP411) to 503 mg g^{-1} (CP611), while Pb^{2+} ranged from 218 (CP841) to 486 mg g^{-1} (CP611) compared values found in the literature. Composites are also better represented by Langmuir. The CP611 composite showed higher adsorption affinity Cd^{2+} the higher presence magnetic phase while the CP811 had higher affinity for Pb^{2+} to having higher contribution of activated carbon in its composition. These materials are great for remediation of MB, Cd^{2+} and Pb^{2+} .

Keywords: Composites, Trace metals, Adsorption, Langmuir isotherm.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema representativo do fenômeno de adsorção adaptado de BUTT e colaboradores (2006).	23
Figura 2. Micrografia obtida por MEV de carvão ativado (PEREIRA, 2011).	28
Figura 3. Amostra de borra oleosa.	29
Figura 4. Representação da estrutura cristalina da hematita (COUCEIRO, 2004).	30
Figura 5. Comportamento das curvas de isothermas de adsorção adaptado de (BARROS, 2001).	33
Figura 6. Tipos de isothermas de adsorção baseadas nas inclinações e formas das curvas (GILLES <i>et al.</i> ,1970; PARIDA <i>et al.</i> , 2006).	34
Figura 7. Esquema do processo de preparação, caracterização e ensaios de adsorção dos materiais.	38
Figura 8. Forno tubular EDG, modelo FC-23P, do Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustível - LAPEC/UFAM.	39
Figura 9. Termonalisador TGA/DTA Shimadzu, modelo DTG-60H, do Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustível - LAPEC/UFAM.	42
Figura 10. Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier da Thermo Scientific, modelo Nicolet IR 200, do Laboratório de Pesquisas e Ensaio de Combustíveis-LAPEC/UFAM.	42
Figura 11. Planos cristalográficos e a geometria da reflexão de Bragg em analogia à difração de raios X por cristais (COUCEIRO, 2004).	43
Figura 12. Difratorômetro da Shimadzu, modelo XRD 6000, do Laboratório de Mineralogia do Departamento de Geologia/ICE/UFAM.	44
Figura 13. Microscópio Eletrônico de Varredura da FEI Company, modelo Quanta 250, do Laboratório de Mineralogia do Departamento de Geologia/ICE/UFAM.	45
Figura 14. Fórmula estrutural do corante orgânico azul de metileno.	47

Figura 15. Espectrômetro UV-visível da Biospectro, modelo PS-22, do Laboratório de Físico-Química do Departamento de Química/ICE/UFAM.	47
Figura 16. Proposta de mecanismo de formação do carvão de ativado a partir da borra oleosa. Adaptado de MAGALHÃES (2008).....	50
Figura 17. Amostra de CA, seco e triturado, obtido por pirólise da borra oleosa.	50
Figura 18. Esquema representativo das prováveis etapas de obtenção dos compósitos de óxido de ferro impregnado em carvão ativado. Adaptado de MAGALHÃES (2008).....	51
Figura 19. O efeito da magnetização da amostra CP641 com imã de mão.	51
Figura 20. Espectros de FTIR das amostras CA, HT e CPs (CP411, CP441, CP611, CP641, CP811 e CP841), nas regiões de 4000 a 2800 cm^{-1} e 2000 a 400 cm^{-1}	52
Figura 21. Curvas TGA e DTA, obtidas em atmosfera de N_2 , das amostras de CA e CPs (CP411, CP441, CP611, CP641, CP811 e CP841).	54
Figura 22. Detalhe da deconvolução da curva do segundo evento térmico da amostra de CP811 e suas respectivas contribuições obtidas pelas áreas abaixo da curva, nos processos de oxidação/redução, em que teve 28,9 % m m^{-1} de materiais voláteis (MV).	57
Figura 23. Difratogramas de raios X das amostras de CA, HT e CPs (CP411, CP441, CP611, CP641, CP811 e CP841). Fases cristalinas identificadas: Cc - Calcita, Cv - Carvão, Fm- Ferro metálico, Hm - Hematita, Mh - Maghemita, Mt - Magnetita e Wt - Wustita.	58
Figura 24. Espectro Mössbauer obtido a 298 K da amostra HT.....	60
Figura 25. Microimagens de MEV das amostras (a) e (b) HT; (c) CP411; (d) CP441; (e) CP611; (f) CP641; (g) CP811 e (h) CP841.....	61
Figura 26. Cinética de adsorção dos adsorventes (CA e CP411) pelos adsorvatos (BM, Cd^{2+} e Pb^{2+}) em concentrações de 100 mg L^{-1}	63

Figura 27. Isotermas de adsorção do MB pelo CA.	65
Figura 28. Isotermas de adsorção do MB pelos CPs (CP411, CP441, CP611, CP641, CP811 e CP41). ♦ Experimental. — Langmuir. --- Freundlich.	66
Figura 29. Isotermas de adsorção de Cd ²⁺ e Pb ²⁺ pelo CA, em pH ~ 4,5.	70
Figura 30. Isotermas de adsorção do Cd ²⁺ pelos CPs (CP411, CP441, CP611, CP641, CP811 e CP841) em pH ~ 4,5.	72
Figura 31. Isotermas de adsorção do Pb ²⁺ pelos CPs (CP411, CP441, CP611, CP641, CP811 e CP841) em pH ~ 4,5.	74
Figura 32. Capacidade máxima de adsorção de MB, Cd ²⁺ e Pb ²⁺ frente aos materiais adsorventes (CA e CPs).	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Definições relacionadas à adsorção.....	24
Tabela 2. Comparação entre adsorções física e química.	25
Tabela 3. Materiais utilizados na produção de carvão ativado e sua respectiva produção anual (BANSAL <i>et al.</i> , 1988).	27
Tabela 4. Composição mineralógica de cinzas e resíduo da borra oleosa.....	29
Tabela 5. Proporção em massas de CA e HT para obtenção dos compósitos, temperatura de calcinação e codificação adaptado de (CASTRO <i>et al.</i> , 2009b).....	41
Tabela 6. Perdas de massas (%) referentes à umidade, voláteis e fixos em função dos intervalos de temperaturas das amostras de CA e compósitos.	55
Tabela 7. Código da base de dados para as fases cristalinas obtidos do sítio da AMCSD.	57
Tabela 8. Análise semi-quantitativa das fases cristalinas identificadas por difração raios X nas amostras CA, HT e compósitos.....	59
Tabela 9. Parâmetros isotérmicos de Langmuir e Freundlich para o MB a ~25 C.	68
Tabela 10. Parâmetros isotérmicos de Langmuir e Freundlich para o Cd ²⁺ a ~25 C.	73
Tabela 11. Parâmetros isotérmicos de Langmuir e Freundlich para o Pb ²⁺ a ~25 C.	74

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

- δ - Deslocamento isomérico
- Δ - Desdobramento quadrupolar
- ε - Deslocamento quadrupolar
- θ - Ângulo de incidência ou reflexão
- λ - Comprimento de onda da radiação
- B_{hf} - Campo hiperfino magnético
- C_0 - Concentração inicial do corante ou íon metálico na fase líquida (mg L^{-1})
- C_e - Concentração do corante ou íon metálico na condição de equilíbrio (mg L^{-1})
- d - Distância entre os planos atômicos
- K_F - Constante isotérmica de Freundlich ($\text{mg}^{1-N} \text{g}^{-1} \text{L}^N$, onde $N=1/n$)
- K_L - Constante de equilíbrio relacionada à energia de adsorção (isoterma de Langmuir) (L mg^{-1})
- m - Massa de material sólido (g)
- n - Parâmetro de Freundlich relacionado à heterogeneidade do sólido
- q_e - Quantidade de partículas adsorvidas por grama de adsorvente em condições de equilíbrio (mg g^{-1})
- Q_m - Capacidade de adsorção máxima correspondente à cobertura completa da monocamada, ou seja, a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato (mg g^{-1})
- R_L - Grau de evolução do processo de adsorção denominada parâmetro de equilíbrio
- V - Volume da solução (L)
- AMCSD - American Mineralogist Crystal Structure Database
- ASE - Área Superficial Específica
- ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry
- BET - Brunauer-Emmett-Teller
- CA - Carvão Ativado
- Cc - Calcita
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente
- CP411 - Compósito de carvão ativado e óxido de ferro (1:1) a 400 °C
- CP441 - Compósito de carvão ativado e óxido de ferro (4:1) a 400 °C

- CP611 - Compósito de carvão ativado e óxido de ferro (1:1) a 600 °C
- CP641 - Compósito de carvão ativado e óxido de ferro (4:1) a 600 °C
- CP811 - Compósito de carvão ativado e óxido de ferro (1:1) a 800 °C
- CP841 - Compósito de carvão ativado e óxido de ferro (4:1) a 800 °C
- CPs - Compósitos preparados de carvão ativado de borra pirolisada e óxido de ferro em diferentes composições
- Cv - Carvão
- CTC - Capacidade de Troca Catiônica
- DRX - Difração de Raios X
- Fm - Ferro metálico
- FTIR - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
- Hm - Hematita (fase cristalina presente nos materiais)
- HT - Hematita sintética
- IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry
- MB - Azul de metileno (inglês: Methylene Blue)
- MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
- Mh - Maghemita
- Mt - Magnetita
- MV - Materiais voláteis
- RC - Resíduo carbonáceo
- TGA/DTG - Análise Termogravimétrica/Derivada Termogravimétrica
- UV - Ultravioleta
- UV-Vis - Espectrofotometria na região do Ultravioleta-Visível
- Wt - Wustita

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABELAS.....	xii
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS.....	xiii
1. INTRODUÇÃO.....	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1. CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL POR METAIS TRAÇOS.....	19
2.1.1. CÁDMIO (Cd).....	20
2.1.2. CHUMBO (Pb).....	21
2.2. PROCESSOS PARA REMEDIAÇÃO AMBIENTAL DE METAIS TRAÇOS.....	22
2.2.1. ADSORÇÃO.....	23
2.3. CARVÃO ATIVADO.....	26
2.3.1. MÉTODOS DE ATIVAÇÃO DO CARVÃO.....	26
2.4. BORRA OLEOSA.....	28
2.5. ÓXIDO DE FERRO (HEMATITA).....	30
2.6. COMPÓSITOS DE CARVÃO ATIVADO E ÓXIDO DE FERRO.....	31
2.7. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	32
3. OBJETIVOS.....	37
3.1. GERAL.....	37
3.2. ESPECÍFICOS.....	37
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
4.1. PREPARAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO.....	39
4.2. SÍNTESE DE ÓXIDO DE FERRO.....	40
4.3. PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS (CPs).....	40
4.4. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	41
4.4.1. TERMOGRAVIMETRIA (TGA/DTA).....	41
4.4.2. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	42
4.4.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	43
4.4.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	44

4.4.5.	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DO ^{57}Fe	45
4.5.	ENSAIOS DE ADSORÇÃO	46
4.5.1.	TEMPO DE EQUILÍBRIO	47
4.5.2.	AZUL DE METILENO (MB)	48
4.5.3.	CÁTIONS METÁLICOS (Cd^{2+} e Pb^{2+}).....	48
4.6.	MÉTODO DE EXTRAÇÃO DOS CÁTIONS COM DITIZONA EM CLOROFÓRMIO	49
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1.	ASPECTOS DOS MATERIAIS	50
5.2.	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	52
5.2.1	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR).....	52
5.2.2	TERMOGRAVITERIA E TERMODIFERENCIAL (TGA/DTA).....	53
5.2.3	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)	57
5.2.4	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DO ^{57}Fe	60
5.2.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	60
5.3.	ESTUDOS DE ADSORÇÃO	62
5.3.1	TEMPO DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	62
5.3.2	ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO (MB)	64
5.3.3	ADSORÇÃO DE Cd^{2+} E Pb^{2+}	69
6.	CONCLUSÕES	78
7.	TRABALHOS FUTUROS	80
8.	REFERÊNCIAS	81

1. INTRODUÇÃO

O aumento da concentração de metais traços, em áreas populosas e desenvolvidas, é devido às diversas atividades industriais, comerciais, agrícolas e humanas. Essa consequência contribui potencialmente para esta classe de substâncias alcançarem a cadeia alimentar. Assim, a determinação qualitativa e quantitativa dos metais traços no meio ambiente é de grande interesse, pois sua alta toxicidade ameaça à vida humana e ao meio ambiente.

A contaminação por compostos orgânicos e inorgânicos dissolvidos em ecossistemas aquáticos ou terrestres, principalmente os oriundos de efluentes, é um problema particular, pois esses ambientes não os degradam facilmente. Logo, é crescente a preocupação com estes compostos e as pesquisas no controle dos efluentes têm sido mais incentivadas.

Muitas indústrias dos setores produtivos e públicos negligenciam suas ações nos tratamentos de efluentes, a fim de minimizar o seu impacto na fauna e flora, incluindo os que possuem efluentes com poluentes tóxicos, em particular, os metais traços como cádmio e chumbo (CASAS, 2004).

A Lei Federal N°. 6938 de 31/08/1981 sobre a Política Nacional de Meio Ambiente, a Resolução CONAMA n°. 430 de 13/05/2011 e o Decreto Estadual do Amazonas N°. 257 de 30/06/1999, estabelecem a necessidade de se disciplinar o descarte e o gerenciamento ambientalmente adequado de pilhas e baterias usadas; estabelecem os níveis de emissão de poluentes para descarte em um corpo receptor, sem alterar a sua qualidade.

As tecnologias tradicionais, geralmente, apresentam baixa eficiência na remoção de metais traços solúveis em águas. A técnica de precipitação remove os metais traços na forma de óxidos, hidróxidos, carbonatos ou sulfatos, decorrentes da adição de coagulantes e/ou álcalis, mais as condições de pH e temperatura devem ser rigidamente controladas. Outros processos são

utilizados para tais fins, como a troca iônica, a osmose reversa e a eletrodiálise. Mas, os seus custos de implantação são elevados (MADEIRA *et al.*, 2003).

O processo de adsorção é uma alternativa para essa finalidade, uma vez que se utiliza de materiais de baixo custo e de fácil preparação, como os carvões ativados que são materiais carbonáceos de elevadas área superficial específica e atividade química. A associação do carvão ativado com óxidos de ferro tem resultado em diversos compósitos que geral, aumentam a capacidade adsortiva dos compostos contaminantes, e podem apresentar atividade catalítica para diversas aplicações, como a degradação de compostos orgânicos, esse fato é devido ao potencial catalítico comprovado dos óxidos de ferro.

Os carvões ativados podem ser preparados a partir da borra oleosa, material residual da queima em usinas termoelétricas, que é uma matéria-prima rica em carbono. E por outro lado, pode ser dada uma destinação plausível para esse resíduo, uma vez que possui alto teor de espécies minerais, metálicas e orgânicas carcinogênicas, como o fenol e benzeno (AL-FUTAISI *et al.*, 2007).

Portanto, o presente trabalho tem como proposta preparar compósitos a partir de carvões ativados de borra oleosa agregados em óxidos de ferro obtidos sinteticamente, para serem aplicados em remoção de composto orgânico (corante de azul de metileno) e metais traços (cádmio e chumbo) em sistema aquoso, visando atingir limites determinados na legislação vigente no país.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL POR METAIS TRAÇOS

Os metais traços são frequentemente lançados nos ambientes aquáticos através de várias fontes, como as de indústrias (galvanoplastia, pilhas, baterias e tintas), têxteis, curtumes, microeletrônica, fertilizantes, pesticidas e indústria da mineração são as que mais contribuem para o agravamento desse problema (ALPATOVA *et al.*, 2004).

Em meio aos poluentes emergentes mais prejudiciais ao ecossistema estão os metais traços potencialmente tóxicos como Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn. Esses metais existem naturalmente no ambiente e muitos são necessários, em concentrações mínimas, para a manutenção da saúde dos seres vivos (MUÑOZ *et al.*, 2008).

Mas, os efeitos nocivos à saúde humana são relatados com frequência e principalmente aqueles potencialmente perigosos ao sistema endócrino. Esses poluentes contribuem para o aumento do risco de câncer e anormalidades reprodutivas, já que são cumulativos no corpo humano (MUÑOZ *et al.*, 2008; ALPATOVA *et al.*, 2004).

No entanto, quando ocorre o aumento destas concentrações, efeitos insalubres começam a surgir. Metais traços potencialmente tóxicos em excesso podem causar várias doenças e sérios problemas fisiológicos,

Segundo CHENG e colaboradores (1994), o processo de tratamento convencional aplicado à remoção de íons de metais traços em fase líquida é baseado na precipitação química e coagulação. A descontaminação de águas contaminadas com metais traços por esses processos é complexa. Além disso, algumas tecnologias de tratamento como a coagulação, podem se tornar uma fonte secundária de contaminação (ALPATOVA *et al.*, 2004). Considera-se as principais desvantagens dos tratamentos convencionais como os custos da disposição final do lodo, o consumo de energia e os produtos químicos

necessários (CARMONA *et al.*, 2005). Desenvolver novas tecnologias para purificação e descontaminação de águas é fundamental.

Dentre os metais traços potencialmente tóxicos mais preocupantes por sua toxicidade e larga utilização, destacam-se o cádmio e o chumbo.

2.1.1. CÁDMIO (*Cd*)

O cádmio é um componente natural do solo, rios e mares. Na natureza, é considerado um metal traço, pois sua concentração na crosta terrestre varia de 0,15 a 0,20 ppm, seu principal mineral fonte é a greenockita (sulfeto de cádmio, CdS) (MELLIS, 2006 *apud* ALLOWAY, 1990).

O nível de cádmio dissolvido em sistemas hídricos pode superar $3 \mu\text{g L}^{-1}$ em áreas próximas às atividades de extração destes minérios. Sua aplicação e utilização mundial vêm se expandindo nas mais diversas áreas (baterias, pigmentos para tintas e vernizes, indústrias de plásticos e ligas metálicas) e dessa maneira a emissão de cádmio no ambiente vem aumentando em ordem de magnitude em relação à emissão de fontes naturais (MARECEK *et al.*, 1986).

O cádmio em águas superficiais e subterrâneas pode existir como íon hidratado ou complexado com outras substâncias orgânicas. Enquanto as formas solúveis podem se mobilizar na água, as formas não solúveis ou adsorvidas aos sedimentos são relativamente imóveis (ATSDR, 2008). Elevadas concentrações de cádmio na água dos rios e mares refletem um iminente perigo a todos os seres vivos, principalmente aqueles que se localizam no topo da cadeia alimentar, exemplificando, o homem.

O valor máximo permitido de cádmio total em águas doces, do tipo classe 1, é de $1 \mu\text{g L}^{-1}$. Contudo, efluentes contendo um limite máximo de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ de cádmio total, poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos ambientes aquáticos (CONAMA, 2011).

A presença de cádmio em águas não contaminadas se limita a teores de 0,1 a 1,0 mg kg⁻¹. Em áreas gravemente poluídas, foram detectados teores acima de 342 mg kg⁻¹ (CARVALHO *et al.*,2007).

A fixação de cádmio nos mamíferos é considerada baixa (1 a 2 %) e lenta acumulação, a necessidade de controlar e quantificar os níveis de cádmio na água do mar e rios é de extrema importância para todos os níveis de vida, sejam aquáticos ou terrestres (MARECEK *et al.*,1986).

2.1.2. CHUMBO (Pb)

De acordo com MALUF (2009), o chumbo é considerado metal traço altamente tóxico, sendo que a contaminação do homem pode acarretar uma série de problemas à saúde. No meio ambiente sua presença pode ser natural já que esse metal pode ser encontrado em algumas rochas como a galena (sulfeto de chumbo, PbS), mas também pode apresentar intensa contribuição em virtude da atividade humana.

O chumbo apresenta dois estados de oxidação, +2 e +4, que são estáveis, porém destaca-se predominantemente na forma de íon Pb²⁺. Após liberado no ambiente, o chumbo tem um tempo de persistência muito grande, quando comparado a outros poluentes. Como resultado, o chumbo e seus compostos tendem a se acumular no solo e em sedimentos, onde, devido à sua baixa mobilidade e resistência à degradação microbiana, permanece acessível à cadeia alimentar e ao metabolismo humano por muito tempo (MELLIS, 2006 *apud* ALLOWAY, 1990).

A partir dos anos de 1980, foram elaborados vários métodos de controle do uso do chumbo, devido às inúmeras atividades industriais nos países em desenvolvimento que, favorecem a sua grande distribuição. Os compostos inorgânicos do chumbo estão presentes em uma variedade de produtos industriais e comerciais, incluindo plásticos, baterias, tintas, ligas metálicas, inseticidas, cabos elétricos e cerâmicos. Seu uso diversificado é atribuído

principalmente à sua maleabilidade e resistência a corrosão (OLIVEIRA *et al.*, 2002).

O chumbo afeta praticamente todos os órgãos e sistemas do corpo humano, podendo ser acumulado primeiramente em tecidos moles, e posteriormente nos ossos, causando danos crônicos, tais como disfunção dos rins, fígado, sistema reprodutivo, sistema nervoso central e periférico, como também, inibição da síntese da hemoglobina. (EPA, 2009; BOSSO e ENZWEILER, 2008).

A quantidade máxima permitida de chumbo total em águas doces, do tipo classe 1, pela Resolução N^o 357 do CONAMA é de 10 $\mu\text{g L}^{-1}$. A resolução estabelece que efluentes apresentando um limite máximo de 0,5 mg L^{-1} de chumbo total, poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos ambientes aquáticos (CONAMA, 2011).

2.2. PROCESSOS PARA REMEDIAÇÃO AMBIENTAL DE METAIS TRAÇOS

Devido à alta toxicidade e aos limites estabelecidos pelas agências reguladoras sobre a concentração dos metais traços em efluentes, pesquisadores têm investigado incessantemente novos métodos e processos para remover os metais traços de ambientes aquosos, em particular os íons Cd^{2+} e Pb^{2+} .

Os tratamentos clássicos de efluentes pela formação de precipitados de metais potencialmente tóxicos é o processo de adequação de efluentes que mais tem sido adotado pelas empresas. No entanto, devido ao limite de solubilidade desses precipitados, poderá permanecer em solução alguma quantidade remanescente do metal traço, em níveis superiores ao desejado. Pode-se citar como exemplo, a concentração de 0,4 mg L^{-1} de Pb^{2+} após o tratamento pelo modificação de pH da solução. O teor de chumbo resultante do tratamento pelo processo de precipitação está dentro do limite de descarte permitido pela legislação, porem efluentes tratados por processos de adsorção

apresentam maior eficiência de remoção, podendo alcançar níveis bem menores, de até $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ de Pb^{2+} (ORTIZ, 2000 *apud* LATOUR, 1976).

As descargas líquidas ricas em metais traços também podem ser tratadas por meio de sistemas de eletrodeposição química, porém esse procedimento apresenta a desvantagem como alto custo e disponibilidade de energia elétrica (ORTIZ, 2000 *apud* TCHOBANOGLOUS, 1991).

Os materiais adsorvedores de baixo custo e elevado nível de remoção poderá viabilizar a aplicação de sistemas de adsorção para remoção ou redução de metais traços, como por exemplo, Cd^{+2} e Pb^{2+} .

2.2.1. ADSORÇÃO

A adsorção envolve o contato de uma fase líquida com uma fase rígida e permanente, que tem a propriedade de reter seletivamente uma ou mais espécies contidas na fase líquida. A adsorção de íons metálicos (adsorvatos) em uma superfície sólida (adsorvente) pode ser de ordem física ou química (VASCONCELOS, 2008).

No processo de adsorção é considerado adsorvato a substância no estado adsorvido, enquanto que a substância a ser adsorvida (aquela que ainda não está em contato com a superfície) é chamada de adsortivo (Figura 1). O material sobre o qual a adsorção ocorre é chamado de adsorvente (BUTT *et al.*, 2006).

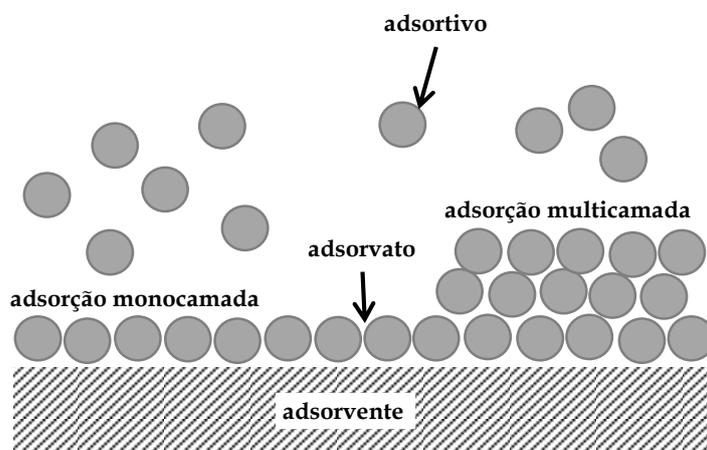


Figura 1. Esquema representativo do fenômeno de adsorção adaptado de BUTT e colaboradores (2006).

O mecanismo de adsorção pode ser descrito, basicamente, por três etapas consecutivas. Na primeira etapa, ocorre a transferência de massa externa do adsorvato em solução para a superfície do adsorvente; na segunda etapa ocorre a difusão do adsorvato para os sítios de adsorção no interior do adsorvente; na terceira etapa ocorre a adsorção propriamente dita. As etapas de transferência de massa e de difusão do adsorvato são as determinantes na velocidade de adsorção, enquanto que a última etapa não oferece nenhuma resistência ao processo. Enquanto a transferência de massa ocorre em alguns min, a difusão do adsorvato pode levar algumas horas, constituindo o fator principal no que se refere ao tempo gasto no processo de adsorção, devido à estrutura interna altamente desenvolvida do adsorvente, com uma complexa estrutura reticular de poros e canais recobrimo inteiramente a partícula (McKAY, 1996).

A Tabela 1 apresenta definições relacionadas a adsorção que são utilizados para indicar a direção na qual o estado de equilíbrio foi atingido (ROUQUEROL *et al.*,1999).

Tabela 1. Definições relacionadas à adsorção.

Termo	Definição
Adsorção	Enriquecimento de um ou mais componentes em uma camada interfacial
Adsorvato	Substância no estado adsorvido
Adsorvivo	Substância na fase fluída capaz de ser adsorvida
Adsorvente	Material sólido no qual ocorre a adsorção
Quimissorção	Adsorção que ocorre com ligação química
Fisissorção	Adsorção que envolve forças intermoleculares
Capacidade de monocamada	Quantidade quimissorvida requerida para ocupar todos os sítios da superfície ou quantidade fisissorvida requerida para recobri à superfície
Cobertura superficial	Razão entre a quantidade da substância adsorvida e capacidade de monocamada

Os fenômenos de adsorção são classificados em física (fisissorção) e químicos (quimissorção). Na adsorção física as forças envolvidas são as do tipo *van der Walls* (dispersão-repulsão) e interações eletrostáticas, incluindo polarização, dipolo e interação quadrupolo. Além disso, como não há formação

ou quebra de ligações, a natureza química do adsorvato não é alterada segundo CLAUDINO (2003). Enquanto que no processo de adsorção química há interação entre o soluto e o sólido, envolvendo a transferência de elétrons entre estes, e a formação de uma única camada molecular adsorvida (monocamada). Na adsorção física podem se formar camadas moleculares sobrepostas ou multicamadas (MEZZARI, 2002).

Segundo FIGUEIREDO e RIBEIRO (1987) as principais características que diferenciam a adsorção física da adsorção química são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2. Comparação entre adsorções física e química.

Critério	Física	Química
Adsorvido	Todos os vapores	Alguns gases
Zona de temperatura	Baixa	Geralmente alta
Quantidade adsorvida por unidade de massa	Alta	Baixa
Cobertura superficial	Multicamadas	Monocamada

Segundo VASQUES (2008) são vários os fatores que afetam a adsorção tais como a estrutura molecular ou natureza do adsorvente, a solubilidade do soluto, o pH do meio e a temperatura. A estrutura molecular ou a natureza do adsorvente é particularmente importante no ordenamento do grau de adsorção que pode ocorrer e o tipo, bem como a localização dos grupos funcionais responsáveis pela adsorção afeta sua adsorvibilidade. Além desses fatores, o diâmetro molecular do adsorvato também afeta a adsorção. Compostos com diâmetros moleculares menores têm mais facilidade em difundir-se para o interior do sólido e conseqüentemente a adsorção é grande.

Carvões ativados são largamente aplicados nos tratamentos de água residencial e de efluentes industriais, além de servirem como catalisadores e suporte de catalisadores (DALAI *et al.*, 1993; RODRIGUEZ *et al.*, 1995).

Os precursores mais usualmente utilizados que podem ser convertidos em adsorventes são cascas de coco, de arroz e de nozes; carvões minerais

(antracito, betuminoso e linhito), turfas e resíduos de petróleo; ossos de animais e couros; madeiras e seus resíduos; caroços de pêssego, de damasco, de amêndoa, de ameixa, de azeitona e grão de café, entre outros materiais carbonáceos (SANTOS *et al.*, 2007).

2.3. CARVÃO ATIVADO

Carvão ativado é um material carbônico obtido através de um processo chamado de ativação, onde se utilizam variedades de materiais carbônicos como fontes de materiais precursores. Toda matéria carbonácea pode ser convertida em carvão ativado, porém, as propriedades finais destes materiais também são diferentes, pois depende da natureza da matéria-prima utilizada, além da natureza do agente de ativação, carbonização e condições dos processos aplicados (BANSAL e GOYAL, 2005).

2.3.1. MÉTODOS DE ATIVAÇÃO DO CARVÃO

Carvões ativados são obtidos através de duas etapas básicas: a carbonização pela pirólise do precursor e a ativação. A carbonização consiste no tratamento térmico (pirólise) do precursor em atmosfera inerte a temperatura superior a 200 °C. É uma etapa de preparação do material, onde se removem componentes voláteis e gases leves (H_2 , CH_4 , CO e CO_2), produzindo uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa primária que favorece a ativação posterior. A taxa de aquecimento, a temperatura final, o fluxo de gás de arraste e natureza da matéria-prima são parâmetros importantes que irão determinar a qualidade e o rendimento do produto carbonizado.

A ativação, processo subsequente a pirólise, consiste em submeter o material carbonizado a reações secundárias, visando o aumento da área superficial. É a etapa fundamental na qual será promovido o aumento da porosidade do carvão. Deseja-se no processo de ativação o controle das características básicas do material (distribuição de poros, área superficial

específica, atividade química da superfície, resistência mecânica etc.) de acordo comum a dada aplicação específica.

Os carvões podem ser ativados por processos físicos e químicos. A ativação física envolve a carbonização do material e a subsequente ativação em altas temperaturas, entre 800 a 1100 °C, sob fluxo de gases como vapor d'água, dióxido de carbono ou uma mistura desses gases (MORENO *et al.*, 2001). A ativação química consiste na impregnação do material ainda não pirolisado com agentes desidratantes, como cloreto férrico, cloreto de zinco, ácido fosfórico, hidróxido de sódio etc. e, posteriormente, carbonização em atmosfera inerte, com temperaturas entre 400 e 900 °C (RODRIGUEZ *et al.*, 1995).

Para obtenção da elevada área superficial e estrutura porosa do carvão ativado são necessárias à retirada do agente ativante por lavagem com água e ácido clorídrico concentrado para a desobstrução dos poros. Os materiais porosos são conhecidos como crivos moleculares, pois as dimensões de seus poros permitem a separação de moléculas a partir de sua própria dimensão e de seu formato. As propriedades dos materiais porosos estão intensamente relacionadas com suas características morfológicas, estrutural e de composição química (LÁSZLÓ *et al.*, 2004).

BANSAL e colaboradores (1988) comentam que qualquer material de baixo custo contendo alto teor de carbono pode ser apropriado para preparação do carvão ativado com grande área superficial e fundamentalmente poroso. A Tabela 3 apresenta os principais materiais empregados na produção de carvão ativado.

Tabela 3. Materiais utilizados na produção de carvão ativado e sua respectiva produção anual (BANSAL *et al.*, 1988).

Materiais	Carvão Ativado (10³ t ano⁻¹)
Madeira	130
Carvão mineral	100
Linhito	50
Casca de coco	35
Turfa	35

A área superficial elevada do carvão ativado é geralmente caracterizada por sua porosidade consistindo de poros de variadas formas e tamanhos (Figura 2). É aceito que as formas sejam cônicas, retas, em forma de V, capilares abertas em ambas às extremidades ou com uma das extremidades fechadas e muitas outras formas. A classificação sugerida por Dubinin e aceita pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) está baseada na sua largura, que representa a distância entre as paredes de um poro reto ou o raio de um poro cilíndrico.

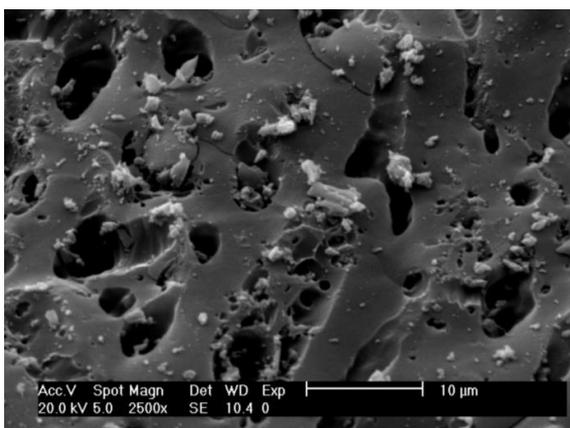


Figura 2. Micrografia obtida por MEV de carvão ativado (PEREIRA, 2011).

As propriedades dos carvões são, essencialmente, atribuídas, ao aumento da área superficial através da produção de poros de diversos tamanhos e formatos, podendo chegar à até $2500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (LEGROURI *et al.*, 2005).

Todavia, a área disponível para adsorção depende da natureza do adsorvato e pode ser menor que a área total do material. O volume de poros de carvões ativados comerciais fica na faixa de $0,5$ a $1,5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, embora se deva considerar que apenas a fração do volume de poros correspondentes a poros com tamanho maior que 1 nm determinam a capacidade efetiva de carvões ativados quando usados para aplicações em fase líquida (BANSAL e GOYAL, 2005).

2.4. BORRA OLEOSA

A indústria do petróleo é um dos principais segmentos da economia mundial, sendo, porém reconhecida como causadora de diversos impactos ambientais, sendo o de maior significância associados à liberação de resíduos para o meio ambiente.

Segundo SHIE e colaboradores (2000), a borra oleosa (Figura 3) é um material com aspecto pastoso (quase sólido), constituído de areia (mistura de argila, sílica e óxidos). É comum as borras oleosas apresentarem principalmente compostos orgânicos e inorgânicos, espécies metálicas, óleos e graxas, microrganismos (bactérias e fungos), nutrientes (nitrogênio e fósforo), hidrocarbonetos (benzeno, xileno e tolueno) e muitos outros compostos potencialmente tóxicos e uma grande quantidade de combustíveis com elevado poder calorífico.



Figura 3. Amostra de borra oleosa.

Quando os combustíveis são queimados, seus resíduos são liberados para a atmosfera ocasionando problemas sérios para o ambiente, tais como o aquecimento global, chuvas ácidas, efeito estufa e o comprometimento da perpetuação da biodiversidade da natureza. Diante dos problemas mencionados, faz-se necessária a conscientização sobre os impactos ambientais ocasionados pelas atividades de exploração de petróleo e seus derivados e a busca de soluções que possam minimizá-los. A Tabela 4 apresenta a composição mineralógica de cinzas e resíduo da borra oleosa segundo GUIMARÃES (2007).

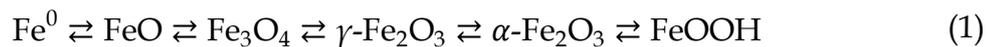
Tabela 4. Composição mineralógica de cinzas e resíduo da borra oleosa.

Amostra	Mineral	Fórmula
Cinzas	Anidrita	CaSO ₄
	Hematita	α -Fe ₂ O ₃
	Wollastonita	CaSiO ₃
Resíduo	Calcita	CaCO ₃
	Quartzo	SiO ₂

2.5. ÓXIDO DE FERRO (HEMATITA)

Os óxidos de ferro são encontrados na forma hidratada ou anidra. A unidade básica de todos esses compostos é um octaedro, onde cada átomo de ferro se encontra cercado por seis átomos de oxigênio e hidrogênio, gerando camadas (MONTEIRO, 2005).

Segundo MOURA e colaboradores (2005), compostos de ferro, principalmente os óxidos são materiais de baixo custo, não tóxico e de característica redox especial devido à variedade de estruturas e estados de oxidação que podem ser formadas como: Fe^0 (ferro metálico), FeO (wustita), Fe_3O_4 (magnetita), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemita), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita) e FeOOH (goethita), como pode ser observado na Equação 1.



Segundo LIU e colaboradores (2006), a hematita é um mineral vermelho ocre quando é transformado em pó. Apresenta célula unitária hexagonal compacta formada por pares de $\text{Fe}(\text{O})_6$ octaédricos ligados e grupo espacial $R\bar{3}c$, com parâmetros de rede $a = 0,50345$ nm e $c = 1,3749$ nm. A hematita é muito estável e pode ser obtida a partir do tratamento térmico da maghemita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, que provoca a mudança da estrutura cúbica para hexagonal, também pode ser obtida diretamente do aquecimento de soluções aquosas de cloreto férrico ou nitrato férrico, mantendo-se baixo o valor do pH (Figura 4).

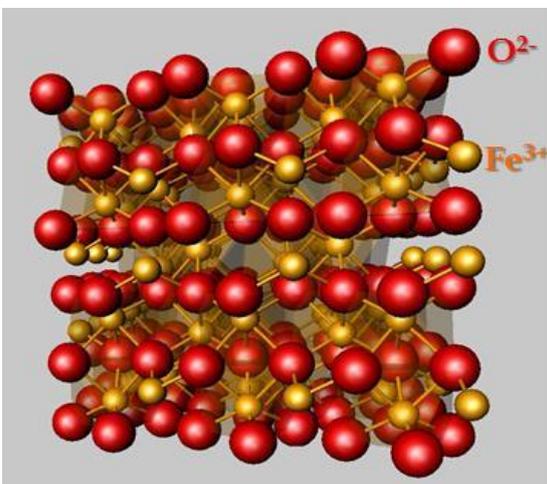


Figura 4. Representação da estrutura cristalina da hematita (COUCEIRO, 2004).

A magnetita é um óxido misto, uma vez que o ferro apresenta estados de oxidação +2 e +3, $\{\text{Fe}^{3+}\}[\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$, distribuídos em sítios octaédricos e tetraédricos. Possui estrutura de espinélio invertido, com íons O^{2-} formando um arranjo cúbico de face centrada. E a maghemita apresenta estrutura semelhante à magnetita, com os íons Fe^{3+} ocupando sítios octaédricos e tetraédricos. É um óxido estável e transforma-se em hematita de modo irreversível, quando aquecido a 300°C (MONTEIRO, 2005).

Geralmente, a fase de óxido melhora as propriedades químicas e físicas de ferro, como a hematita, em que apresenta grande potencial adsorvente de materiais, devido ao tamanho de suas partículas, elevada capacidade catalítica e área superficial, com carga superficial variável em função do pH, devido aos grupos hidroxilas na superfície (MARQUES, 2009).

2.6. COMPÓSITOS DE CARVÃO ATIVADO E ÓXIDO DE FERRO

Os óxidos de ferro são utilizados como catalisadores, entretanto, a maioria desses óxidos está disponível somente na forma de pó fino, tornando sua aplicação prática limitada. Tais óxidos têm área superficial relativamente elevada e, frequentemente, controlam as concentrações de matéria orgânica e cátions metálicos livres no solo ou na água através de mecanismos adsortivos (LAI e CHEN, 2001).

Contudo, estes materiais possuem média área superficial ou baixa capacidade de adsorção, o que limita sua aplicação. Além disso, a preparação destes materiais magnéticos demanda várias etapas, reagentes químicos especiais e procedimentos sofisticados.

Mas, quando esses materiais são incorporados com carvão ativado formam compósitos, eles geralmente aumentam a sua capacidade adsortiva e/ou catalítica. Essas características tem motivado a comunidade científica na preparação de novos compósitos, como exemplos são apresentados alguns aplicações desta tecnologia como:

- compósito a base de carvão/Fe₂O₃ e pirita em catálises da peroxidação de efluentes têxteis (MACHADO *et al.*, 2007);
- compósito de carvão ativado impregnado com óxido de ferro e ação combinada de adsorção e oxidação em presença de H₂O₂ para remoção de compostos orgânicos em água (CASTRO *et al.*, 2009a);
- compósito obtido de carvão ativado modificado e óxido de ferro para remoção de arsênio (V) em solução aquosa (ZHANG *et al.*, 2007);
- compositos de carvão ativado/óxido de ferro magnético para adsorção de compostos orgânicos voláteis (clorofórmio, fenol, clorobenzeno e corante vermelho drimaren) de soluções aquosas (OLIVEIRA *et al.*, 2002).

Dessa forma, aplicação de compósitos obtidos de óxidos de ferro agregado em carvão ativado é relevante e importante para a remediação de materiais inorgânicos e orgânicos em ambientes aquosos.

2.7. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Segundo VEGLIO e colaboradores (2003) a isoterma de adsorção representa a quantidade de um determinado soluto adsorvido por uma superfície adsorvente, em função da concentração de equilíbrio do soluto a uma dada temperatura. Para se construir uma isoterma de adsorção coloca-se em contato a solução contendo o componente a ser adsorvido em diferentes concentrações iniciais e em temperatura constante até o equilíbrio, determinando-se assim a quantidade de material adsorvido.

PEREIRA e colaboradores (2009) afirmam que isotermas são equações matemáticas usadas para descrever a adsorção, sem fornecer dados sobre o mecanismo das reações ou interações físicas envolvidas, embora forneçam parâmetros que possam ser relacionados com as propriedades dos adsorventes.

Fatores considerados importantes devem ser abordados, antes da adoção de determinada isoterma, tais como a natureza da interação entre o

adsorvato e adsorvente, a velocidade de adsorção, a forma da isoterma e sua interpretação, extensão de adsorção (monocamada ou multicamadas), temperatura e pH (VALENTIM, 2002).

Esses fatores podem influenciar nas isotermas e se apresentar de várias formas, conforme mostradas na Figura 5.

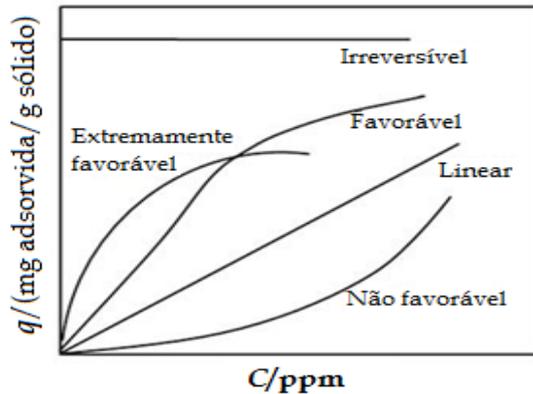


Figura 5. Comportamento das curvas de isotermas de adsorção adaptado de (BARROS, 2001).

Isoterma Linear - a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida.

Isoterma favorável - a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida.

Isoterma irreversível - a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é independente da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida.

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

Outra classificação mais detalhada das isotermas de adsorção foi proposta por GILES e colaboradores (1970). Eles classificaram as isotermas de adsorção baseando-se nas inclinações e formas das curvas (Figura 6). De acordo

com essa classificação as isotermas foram divididas em quatro principais classes, nomeadas de S (*Sigmoidal*), L (*Langmuir*), H (*High Affinity*) e C (*Constant Partition*).

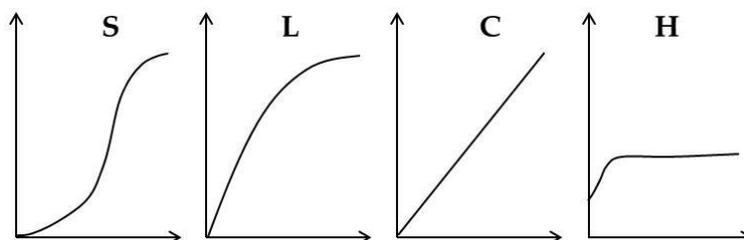


Figura 6. Tipos de isotermas de adsorção baseadas nas inclinações e formas das curvas (GILLES *et al.*, 1970; PARIDA *et al.*, 2006).

Isoterma tipo S (Sigmoidal) - tem inclinação linear e convexa em relação à abscissa. Indica que a adsorção inicial é baixa e aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta.

Isoterma tipo L (Langmuir) - tem inclinação não linear e côncava em relação à abscissa. É caracterizada por um decréscimo na inclinação da curva, devido à diminuição da disponibilidade dos sítios ativos, sendo este tipo mais comum representando adsorção de monocamada.

Isoterma tipo C (Constant Partition) - representa uma partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente, indicando que o número de sítios ativos é constante, dando à curva um aspecto linear e ocorre com adsorventes microporosos.

Isoterma tipo H (High Affinity) - é um caso especial de curva do tipo L. É geralmente observada quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo adsorvente. A adsorção é muito forte em concentrações baixas.

Existem diversas equações para representar o processo de adsorção, como por exemplo: Langmuir, Freundlich, Henry, Temkin e Brunauer-Emmett-Teller (BET).

O químico Irving Langmuir, em 1916, desenvolveu uma isoterma de equilíbrio relacionando à quantidade de soluto adsorvido em uma superfície com a concentração do soluto na solução. Esse modelo de isoterma supõe que a superfície do sólido é coberta por um grande número de sítios, sendo que cada sítio pode ser ocupado por uma molécula adsorvida. Os sítios são todos equivalentes e considera-se que as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras e nem saltam de um sítio para outro. A adsorção completa-se quando todos os sítios forem ocupados, correspondendo a uma monocamada de adsorbato.

A equação de Langmuir tem ampla aplicação podendo representar sistemas em fase gasosa e também em fase líquida. Neste trabalho será dada ênfase para sistemas em fase líquida, dessa forma podendo ser analisado e representado de acordo com Equação 2:

$$q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

onde q_e é a quantidade de metal adsorvido por grama de adsorvente em condições de equilíbrio (mg g^{-1}), Q_m é a máxima capacidade de adsorção ou cobertura na monocamada (mg g^{-1}), K_L é a constante relacionada à energia de ligação do material na solução (L mg^{-1}) e C_e é a concentração do equilíbrio do adsorbato (mg L^{-1}).

A Equação 2 pode ser escrita na forma linear, Equação 3, sendo esta a mais utilizada para se verificar a aplicabilidade da teoria.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{Q_m K_L C_e} \quad (3)$$

Na isoterma de Langmuir tem-se a preferência da adsorção indicada pela constante Q_m , sendo quanto maior o seu valor, maior a preferência de adsorção. A característica essencial da isoterma de Langmuir pode ser expressa pela constante adimensional (R_L) indica o grau de evolução do processo de

adsorção denominada parâmetro de equilíbrio, a qual é definida como demonstrado através da Equação 4:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (4)$$

sendo C_o a concentração inicial da solução em (mg L⁻¹) e K_L a constante de Langmuir. Os valores de R_L entre 0 e 1 indicam adsorção favorável na análise da isoterma de Langmuir (GOLIN, 2007).

A isoterma de Freundlich, em 1907, é representada por uma equação empírica aplicada a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamadas caracterizada pelo fator $1/n$ (PEREIRA *et al.*, 2009; RODRIGUES *et al.*, 2009). O modelo admite que a energia de adsorção descreve logaritmicamente à medida que a superfície vai se tornando coberta pelo adsorbato (SOARES, 2004). Este modelo, propõe que a relação entre a concentração adsorvida e a concentração de equilíbrio pode ser representada pela Equação 5:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

A constante K_F (mg g⁻¹) é um indicador da capacidade aproximada de adsorção, enquanto $1/n$ é uma função da força do processo de adsorção.

A forma linear do modelo matemático de Freundlich é de acordo com a Equação 6:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6)$$

o valor de n entre 2 e 10 (ou $1/n$ de 0,5 a 0,1) indica processo de adsorção favorável (GOLIN, 2007).

3. OBJETIVOS

3.1. GERAL

Preparar e caracterizar compósitos de carvão ativado e óxido de ferro sintético como adsorvente alternativo na remoção de contaminantes azul de metileno e metais traços (Cd^{2+} e Pb^{2+}) presentes em sistema aquoso.

3.2. ESPECÍFICOS

- Aperfeiçoar as variáveis do processo de preparação do carvão ativado a partir da pirólise da amostra da borra oleosa;
- Sintetizar óxido de ferro (hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) mediante método de coprecipitação adaptado de COELHO (2008);
- Preparar compósitos de carvão ativado e óxido de ferro sintético em diversas proporções massa/massa (CASTRO *et al.*, 2009b).
- Caracterizar os materiais preparados nas etapas anteriores através das técnicas analíticas de Difractometria de raios X (DRX) – método do pó, Termogravimetria (TGA/DTA), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectroscopia Mössbauer (específico para o óxido ferro sintético);
- Realizar ensaios de adsorção destes materiais com azul de metileno (molécula sonda) e metais traços (Cd^{2+} e Pb^{2+}) em sistema aquoso;
- Ajustar os dados de adsorção pelos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento do trabalho em questão, foram envolvidos, além das revisões bibliográficas, os procedimentos de preparação dos materiais (carvão ativado, óxido de ferro e compósitos), caracterização por técnicas analíticas e ensaios de adsorção com o azul de metileno (MB) e metais traços (Cd^{2+} e Pb^{2+}), bem como realizar os ajustes dos dados de adsorção mediante modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich, para melhor compreender os mecanismos de interação entre o adsorvente e o adsorvato.

Para melhor ilustrar os procedimentos realizados visando os objetivos propostos, ver a Figura 7.

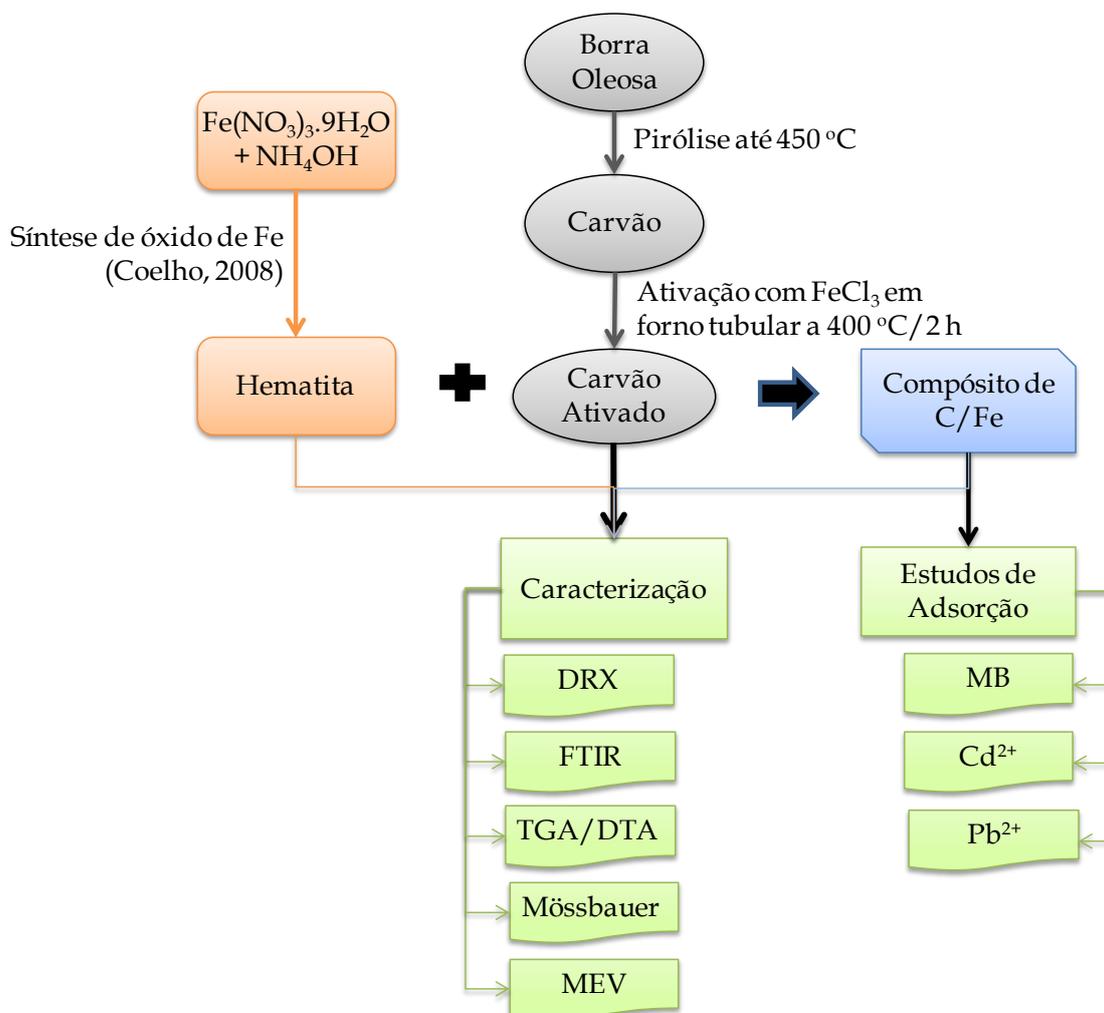


Figura 7. Esquema do processo de preparação, caracterização e ensaios de adsorção dos materiais.

A seguir é apresentada uma descrição detalhada dos procedimentos empregados.

4.1. PREPARAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO

A amostra de borra oleosa, oriunda da queima de óleo combustível, foi coletada na Usina Termoelétrica de Mauá, cidade de Manaus, estado do Amazonas.

No laboratório, aproximadamente 110 g de amostra foram submetida à pirólise em forno-mufla, em ar sob pressão atmosférica, com temperaturas fixadas em 80, 100, 150, 200, 250, 300, 350 e 450 °C, por 2 h para cada temperatura fixada, obtendo ao final um Resíduo Carbonáceo (RC).

O RC foi misturado com cloreto férrico hexahidratado, na proporção 1:1 (5 g de RC/5 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em massa, e em seguida foram adicionados 100 mL de água destilada. Essa mistura permaneceu sob agitação a 80 °C por 2 h. Após o resfriamento, a mistura foi filtrada e o novo resíduo foi seco em estufa a 110 °C por 24 h. Para efeito de ativação, o resíduo seco foi transferido para o forno tubular EDG, modelo FC-23P (Figura 8), sob fluxo de N_2 a 100 mL min^{-1} a 400 °C por 3 h. Após a ativação, o excesso de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi removido com uma solução 1:1 de ácido clorídrico (solução 15 mL de HCl + 15 mL de H_2O) permanecendo sob agitação por 30 min.



Figura 8. Forno tubular EDG, modelo FC-23P, do Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustível – LAPEC/UFAM.

O produto final, denominado de carvão ativado (CA), foi armazenado em frasco de vidro.

4.2. SÍNTESE DE ÓXIDO DE FERRO

A síntese do óxido de ferro (hematita) foi realizada pela decomposição térmica do nitrato férrico nonahidratado, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, em atmosfera oxidante a 400 °C durante 4 h (COELHO, 2008).

Em 250 mL de solução de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a 25 %m/V foi adicionada 250 mL de solução de hidróxido de amônio (NH_4OH) a 25 %V/V, a mistura permaneceu sob agitação mecânica por 30 min e o pH final foi ajustado para 11, mediante adição de solução de NH_4OH a 25 %m/V. Em seguida, o coprecipitado foi centrifugado a 2.000 rpm por 5 min. O gel obtido foi lavado com água e novamente centrifugado, para remover o excesso de NH_4OH . O hidrogel obtido foi seco em estufa por 12 h a 120 °C, em seguida foi triturado em gral de ágata e pistilo. O sólido foi então calcinado a 400 °C em atmosfera de ar por 4 h, sendo identificado como HT.

4.3. PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS (CPs)

Para a preparação dos compósitos (CPs) foram usados como precursores as amostras de CA e HT previamente preparadas, em proporções variadas de massas e diferentes temperaturas de calcinação (Tabela 5).

Em 2 mL de propanona (CH_3COCH_3) foram adicionadas as massas de CA e HT, na proporção de 1:1, sob agitação mecânica para homogeneização. A mistura mecânica foi submetida a aquecimento de 60 °C até a completa vaporização da CH_3COCH_3 resultando em massa sólida e seca. O material residual foi transferido para um forno tubular (equipamento empregado no item 4.1), sob fluxo de N_2 a 60 mL min^{-1} a 400 °C por 1 h.

O procedimento foi repetido para as temperaturas de 600 e 800 °C. Bem como, foram preparados compósitos na proporção de 4:1 de CA e HT, nas temperaturas de 400, 600 e 800 °C, conforme mostrado na Tabela 5.

Tabela 5. Proporção em massas de CA e HT para obtenção dos compósitos, temperatura de calcinação e codificação adaptado de (CASTRO *et al.*, 2009b).

CA massa/mg	HT	Proporção CA:HT	Temperatura/°C	Compósito Código (CPs)
100	100	1:1	400	CP411
100	100	1:1	600	CP611
100	100	1:1	800	CP811
160	40	4:1	400	CP441
160	40	4:1	600	CP641
160	40	4:1	800	CP841

4.4. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Os materiais CA, HT e CPs foram caracterizados pelas técnicas analíticas termogravimetria (TGA/DTA), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), e HT foi caracterizado por espectroscopia Mössbauer.

4.4.1. TERMOGRAVIMETRIA (TGA/DTA)

Termogravimetria (TGA) é a técnica de análise térmica na qual a variação de massa da amostra (perda ou ganho) é medida em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada (JUNIOR, 2004 *apud* CIENFUEGOS, 2000).

As curvas de TGA/DTA dos materiais, CA e compósitos foram obtidas em um termonalisador TGA/DTA Shimadzu, modelo DTG-60H(Figura 9), do Laboratório de Pesquisas e Ensaio de Combustíveis - LAPEC/UFAM. Para análise ~10 mg de amostra em um cadinho de alumina, α -Al₂O₃, foram submetida à taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob fluxo de N₂ a 50 mL min⁻¹, e faixa de temperatura de 25 a 800 °C.



Figura 9. Termonalisador TGA/DTA Shimadzu, modelo DTG-60H, do Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustível - LAPEC/UFAM.

4.4.2. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, no caso do infravermelho são observações os modos vibracionais dos átomos ou grupos funcionais nas moléculas ou compostos. Seu uso possui algumas vantagens tais como: ser uma análise não destrutiva, necessitar de pequenas quantidades de amostras e ser um método rápido de análise (BARBOSA, 2011).

Os espectros das amostras CA, HT e CPs foram obtidos em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier da Thermo Scientific, modelo Nicolet IR 200 (ver Figura 10), do Laboratório de Pesquisas e Ensaios de Combustíveis - LAPEC/UFAM.



Figura 10. Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier da Thermo Scientific, modelo Nicolet IR 200, do Laboratório de Pesquisas e Ensaios de Combustíveis-LAPEC/UFAM.

A análise de cada amostra foi conduzida na faixa espectral de 4.000 a 400 cm^{-1} , resolução de 2 cm^{-1} e 32 varreduras. A amostra foi misturada com KBr na proporção de 1:100 e prensada em forma de pastilha ou disco.

4.4.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A difratometria de raios X é destacadamente a principal técnica de caracterização microestrutural de materiais cristalinos sendo aplicada em diversos campos do conhecimento, como na engenharia de materiais, física, química, geociências, dentre outros.

Na difração de raios X a radiação proveniente da fonte é selecionada e colimada, incidindo sobre o material a ser analisado, detectando-se a intensidade do feixe difratado em função do ângulo de incidência (2θ). A intensidade da radiação difratada será máxima quando obedecer à chamada Lei de Bragg (Figura 1 e Equação 7). Quando a lei de Bragg é cumprida, há interferência construtiva entre os feixes refletidos por diferentes planos cristalinos, enquanto para outros ângulos ocorre interferência destrutiva BLEICHER (2000).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (7)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação, d é a distância entre os planos cristalinos da amostra e θ é o ângulo de incidência ou reflexão.

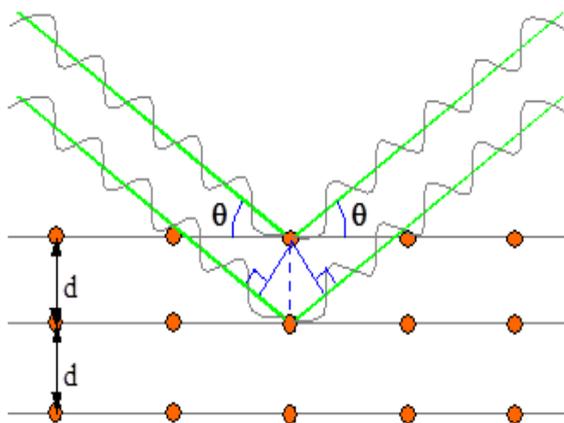


Figura 11. Planos cristalográficos e a geometria da reflexão de Bragg em analogia à difração de raios X por cristais (COUCEIRO, 2004).

Os difratogramas das amostras CA, HT e CPs (CP411, CP441, CP611, CP641, CP811 e CP841) foram obtidos em um difratômetro da Shimadzu, modelo XRD 6000 (Figura 12), equipado com um monocromador de grafite e tubo de raios X cerâmico de anodo de $\text{CuK}\alpha$ (comprimentos de onda, $\lambda = 0,154184 \text{ nm}$), sob corrente de 30 mA e tensão de 45 kV, com varredura de 10 a 60 °/2 θ e velocidade de 2 °/2 θ por min.



Figura 12. Difratômetro da Shimadzu, modelo XRD 6000, do Laboratório de Mineralogia do Departamento de Geologia/ICE/UFAM.

4.4.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microscopia eletrônica tem sido uma ferramenta analítica utilizada para a caracterização da morfologia do material, composição química semi-quantitativa e determinação da estrutura atômica, tanto de metais, cerâmicas e polímeros, como de espécimes biológicas (HOLINK *et al.*, 1979).

No estudo de materiais, de forma geral, muitas vezes torna-se necessário analisar a sua microestrutura, permitindo-nos assim entender as correlações entre microestrutura, defeitos e as principais propriedades dos materiais.

As imagens micrográficas das amostras HT e CPs foram obtidas em um Microscópio Eletrônico de Varredura da FEI Company, modelo Quanta 250 (Figura 13), do Laboratório de Mineralogia do Departamento de Geologia/ICE/UFAM, com aceleração de 30 kV e 40 pA. Para análise, em cada

amostra foi depositada uma fina camada de ouro em um sublimador para que melhorar o efeito condutor eletrônico.



Figura 13. Microscópio Eletrônico de Varredura da FEI Company, modelo Quanta 250, do Laboratório de Mineralogia do Departamento de Geologia/ICE/UFAM.

4.4.5. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DO ^{57}Fe

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica baseada na absorção gama (γ) ressonante sem recuo nuclear. O raio γ emitido de um núcleo radioativo é modulado pela velocidade Doppler imposta à fonte, e os raios γ de energias discretas são absorvidos em ressonância pelos núcleos absorvedores da amostra. A radiação empregada de 14,4 keV é originada do decaimento radioativo do núcleo de ^{57}Fe .

No espectro as linhas de ressonância aparecem em posições determinadas pela velocidade Doppler, que fornecem os parâmetros hiperfinos como:

- Deslocamento isomérico (δ) é resultante da densidade de carga eletrônica s , no núcleo atômico, sonda espectroscópica;
- Desdobramento quadrupolar (Δ) reflete o afastamento da densidade de carga elétrica em torno do núcleo de simetria cúbica e é proporcional ao gradiente de campo elétrico, que acopla com o momento de quadrupolo do núcleo;

- Campo hiperfino magnético (B_{hf}) é resultado do acoplamento do momento magnético que atua sobre o núcleo, com o momento de dipolo nuclear;
- Deslocamento quadrupolar (ϵ) é o gradiente de campo elétrico, observado no caso de interações elétrica e magnética combinadas.

Consequentemente, estes parâmetros permitem fornecer informações referentes ao número de coordenação, a valência, o estado de spin, a configuração eletrônica do átomo de ferro (propriedade magnética) na estrutura dos cristais.

Dessa forma, o espectro Mössbauer da amostra HT foi coletado em um espectrômetro equipado com transdutor (CMTE modelo MA250) controlado por uma unidade geradora de função linear (CMTE modelo MR351), com uma fonte $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ à temperatura ambiente ($\sim 298\text{ K}$), com velocidade Doppler na faixa aproximada entre $\pm 10\text{ mm s}^{-1}$, calibrado com um absorvedor de Fe metálico (folha de αFe). A amostra foi condicionada em pastilha de acrílico (porta amostra). Os dados foram ajustados numericamente com a função Lorentziana pelo método dos mínimos quadrados utilizando um programa de computador de ajuste NORMOSTM-90.

4.5. ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Os estudos de adsorção foram realizados em duas etapas, sendo a primeira através dos ensaios para determinação do tempo de equilíbrio de adsorção e a segunda, através dos ensaios de adsorção dos materiais (CA e compósitos) frente ao azul de metileno (do inglês Methylene Blue, MB) e íons Cd^{2+} e Pb^{2+} em meio aquoso.

Geralmente, o corante orgânico MB, fórmula $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}\text{Cl}$ e massa molar $319,85\text{ g mol}^{-1}$ (Figura 14), é utilizado como molécula sonda para ensaio de adsorção frente a diversos materiais adsorventes (RAMOS *et al.*, 2009).

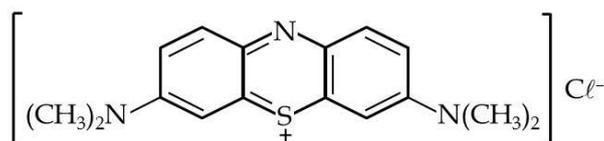


Figura 14. Fórmula estrutural do corante orgânico azul de metileno.

Todas as medidas foram obtidas em um espectrofotômetro UV-visível da Biospectro, modelo PS-22 (Figura 15), de faixa de comprimento de onda de 200 a 1100 nm, em cubeta de quartzo de 1,00 cm de percurso óptico, à temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$).



Figura 15. Espectrômetro UV-visível da Biospectro, modelo PS-22, do Laboratório de Físico-Química do Departamento de Química/ICE/UFAM.

4.5.1. TEMPO DE EQUILÍBRIO

Para este ensaio, 10 mg de amostra de CA e CPs foram colocados em contatos com 10,0 mL de solução de BM, em pH $\sim 4,5$, com concentração de 10 mg L^{-1} , sob agitação constante por diferentes tempos de contato (5, 10, 20, 30, 60, 90 e 120 min), a temperatura de $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Em seguida, a mistura foi filtrada seguida de centrifugação a 1.000 rpm por 5 min. A fração do sobrenadante foi transferida para uma cubeta quartzo e feita à leitura em um espectrofotômetro UV/Vis (item anterior), com $\lambda_{\text{max}} = 664\text{ nm}$.

Esse procedimento foi repetido para as soluções de Cd^{2+} e Pb^{2+} , ambas com concentração de 10 mg L^{-1} , e pH $\sim 4,5$ até a fase de filtração. O filtrado foi submetido ao método de extração de cátion da fase aquosa (no caso particular do Pb^{2+} , o método foi adaptado), em meio fortemente alcalino, para a fase

orgânica com formação do complexo sob agitação, por 5 min, com ditizona em clorofórmio descrito no item 4.6. (PAGANINI, 2007 *apud* MARCZENKO, 1986). A fração do extrato foi transferida para uma cubeta quartzo e feita à leitura em um espectrofotômetro UV/Vis (item anterior), com $\lambda_{\max} = 513$ nm para o Cd²⁺-ditizona e $\lambda_{\max} = 518$ nm para Pb²⁺-ditizona.

4.5.2. AZUL DE METILENO (MB)

Os ensaios de capacidade de adsorção foram feitos em soluções de MB com concentrações de 5, 10, 25, 50, 75 e 100 mg L⁻¹. Aproximadamente 10 mg de amostra (CA, CP411 e CP441) foram mantidos em contato com 10,0 mL de cada solução de MB sob agitação por 60 min, a temperatura de 25 ± 1 °C. Em seguida, a mistura foi filtrada e centrifugada a 1.000 rpm por 5 min. Cada fração de sobrenadante foi transferida para uma cubeta quartzo e feita à leitura em um espectrofotômetro UV/Vis, com $\lambda_{\max} = 664$ nm. Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

4.5.3. CÁTIOS METÁLICOS (Cd²⁺ e Pb²⁺)

Os ensaios de capacidade de adsorção foram feitos em soluções de Cd²⁺ e Pb²⁺ com concentrações 25, 50, 75, 100, 150 e 200 mg L⁻¹, a partir das soluções estoques de 1.000 mg L⁻¹ dos referidos cátions.

Assim, aproximadamente 10 mg de amostra (CA e CPs) em contato com 10 mL de cada solução de Cd²⁺ e Pb²⁺ por 60 min, a temperatura de 25 ± 1 °C e pH ~ 4,5.

Após o tempo atingido procedeu-se as extrações dos cátions (item 4.6), em seguida cada fração do extrato foi transferida para uma cubeta quartzo e feita à leitura em um espectrofotômetro UV/Vis (item anterior), com $\lambda_{\max} = 513$ nm para o Cd²⁺- ditizona e $\lambda_{\max} = 518$ nm para Pb²⁺- ditizona. Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

A quantidade de MB, Cd²⁺ ou Pb²⁺ da solução adsorvida pela fase sólida (amostra), q_e (mg g⁻¹), foi calculada pela Equação 8:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (8)$$

onde C_0 e C_e são as concentrações inicial e de equilíbrio dos adsorvatos na fase líquida (mg L⁻¹), respectivamente, V é o volume de solução (L) de MB e m é a massa de adsorvente (g). A eficiência de adsorção (ou remoção) foi calculada usando-se a Equação 9:

$$\%R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (9)$$

em que % R é a eficiência de adsorção em porcentagem.

4.6. MÉTODO DE EXTRAÇÃO DOS CÁTIOS COM DITIZONA EM CLOROFÓRMIO

Volume pré-determinado de 0,4 mL da amostra contendo Cd²⁺ ($\leq 8,9 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) ou Pb²⁺ ($\leq 4,8 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) foi transferido para um frasco de 15,0 mL. Adicionou-se aproximadamente 0,4 mL de solução de tartarato de sódio e potássio a 20 %, para evitar a precipitação de Cd²⁺ ou Pb²⁺ na forma de hidróxido. Adicionou-se aproximadamente 0,3 mL de hidróxido de sódio a 20 %. Extraíu-se o Cd²⁺ ou Pb²⁺ da fase aquosa com porções de 2 mL de ditizona em clorofórmio a 0,0025 % agitando-se as fases durante 5 min. Lavou-se os extratos orgânicos com um volume de 2 mL de hidróxido de sódio a 1 % para a eliminação de excesso de ditizona. Transferiu-se o extrato orgânico para um balão volumétrico de 10 mL e completou-se o volume com clorofórmio (PAGANINI, 2007 *apud* MARCZENKO, 1986).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. ASPECTOS DOS MATERIAIS

A borra oleosa submetida ao tratamento térmico controlado, ou melhor, ao processo de pirólise conduziu a formação de carvão com rendimento de 23,2 %. E ativação foi promovida pela mistura proporcional de carvão (material precursor) com FeCl_3 sob condições apropriadas resultando material precursor com a formação de inúmeros poros, fissuras e rachaduras, conforme proposta de mecanismo de formação do carvão ativado (CA) mostrada na Figura 16, e rendimento 55,9 %.

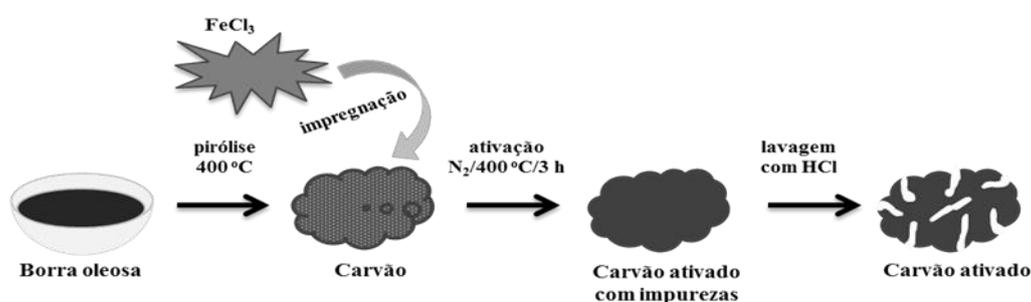


Figura 16. Proposta de mecanismo de formação do carvão de ativado a partir da borra oleosa. Adaptado de MAGALHÃES (2008).

O CA apresentou-se como material aparentemente seco, de cor preto, visualmente de grãos fragmentados, irregulares e de pequeno tamanho de partículas (após trituração em gral de ágata) e que deixa manchas escuras quando friccionado, conforme mostrado na Figura 17.



Figura 17. Amostra de CA, seco e triturado, obtido por pirólise da borra oleosa.

A HT apresentou-se como material seco, de cor vermelha, visualmente de aspecto cristalino e de pequeno tamanho. Não apresentou comportamento magnético quando aproximado ao imã de mão.

Os CPs foram preparados a partir da impregnação do óxido de ferro sintético (HT) em CA sob aquecimento em ambiente anóxico. As prováveis etapas envolvidas na obtenção destes materiais estão sistematizadas na Figura 18.

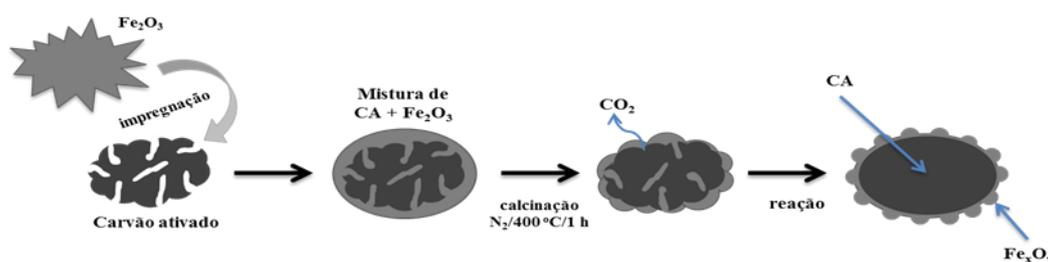


Figura 18. Esquema representativo das prováveis etapas de obtenção dos compósitos de óxido de ferro impregnado em carvão ativado. Adaptado de MAGALHÃES (2008).

Os CPs preparados na proporção 1:1 apresentaram rendimentos variando entre 79 a 81 %, independente da temperatura empregada no processo. E os compósitos de proporção 4:1 também apresentaram rendimentos similares variando de 73 a 76 %. Os CPs apresentaram-se como materiais secos, de cor preta opaco, de aspecto cristalino de forma de agulhas e visualmente de pequenos tamanhos. Esses compósitos apresentaram comportamento magnético quando aproximados ao imã de mão (Figura 19), sendo a magnetização do CP611 > CP811 > CP411, CP641 e CP841 > CP441.

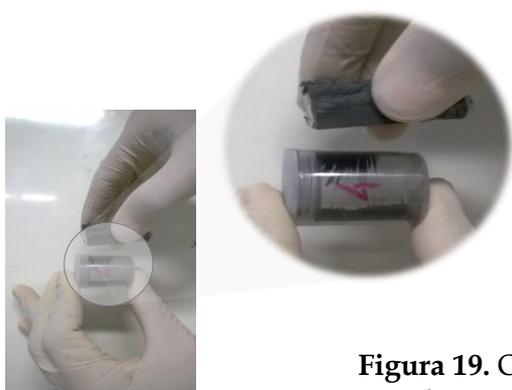


Figura 19. O efeito da magnetização da amostra CP641 com ímã de mão.

5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

5.2.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR)

A Figura 20 apresenta os espectros de absorção no infravermelho dos materiais CA, HT e CPs. Os espectros das amostras, exceto o da amostra HT, apresentam semelhantes perfis gráficos, preliminarmente sugerindo que elas contem o mesmo componente majoritário na sua composição.

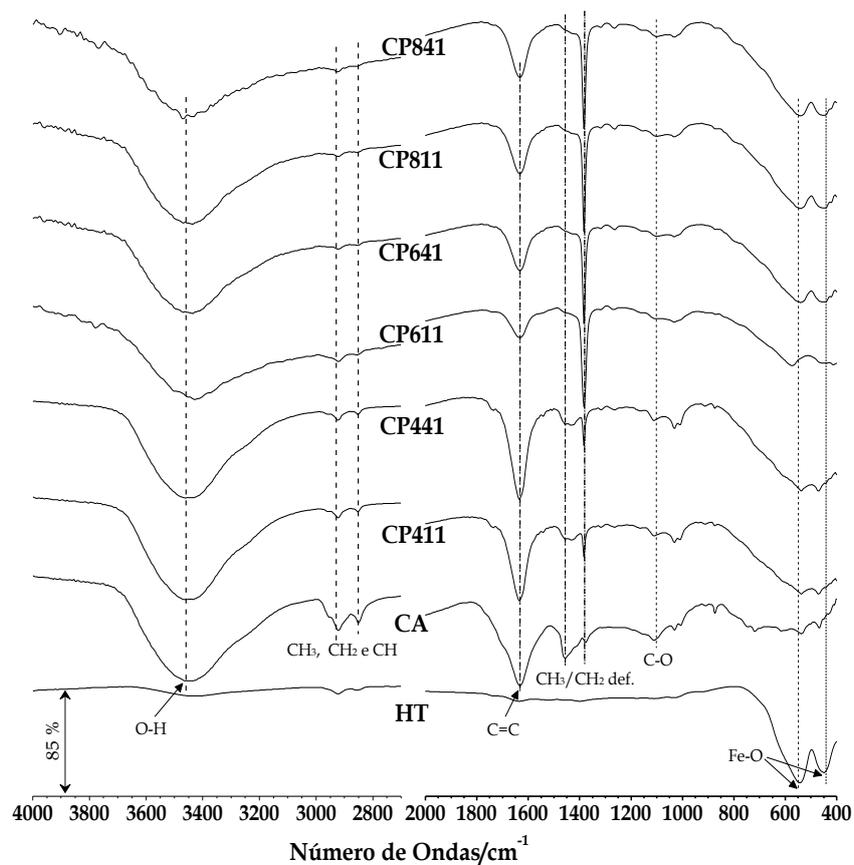


Figura 20. Espectros de FTIR das amostras CA, HT e CPs (CP411, CP441, CP611, CP641, CP811 e CP841), nas regiões de 4000 a 2800 cm^{-1} e 2000 a 400 cm^{-1} .

Os espectros na região do infravermelho para os carvões ativados, obtidos em diferentes temperaturas sugerem a total carbonização do material pelo desaparecimento da banda característica de estiramento C-H, em aproximadamente 2900 cm^{-1} . Todos os espectros das amostras CA e compósitos apresentaram bandas centradas e largas em aproximadamente 3455 cm^{-1} típica de vibrações de hidrogênio fortemente ligados de grupos O-H, que sugerem a

presença de álcool e fenol (SOKOLOVIC *et al.*, 2012; RAMOS *et al.*, 2009). As bandas de absorção de intensidade média em 2925 e 2850 cm^{-1} são atribuídas aos grupos CH_3 , CH_2 e CH alifáticos e alicíclicos, embora a principal contribuição seja devida ao estiramento (C-H) de grupo metila CH_3 (RAMOS *et al.*, 2009; SAIKIA *et al.*, 2007).

A presença da banda em 1635 cm^{-1} pode ser atribuída vibrações de grupo C=C de anéis aromáticos típicos de materiais carbonáceos (PEREIRA *et al.*, 2008; GUILARDUCI *et al.*, 2006). Por outro lado, a inflexão da banda incipiente em torno de 1700 cm^{-1} está praticamente mascarada ou sobreposta pela banda em 1635 cm^{-1} , o que sugere resíduos de outros grupos funcionais contendo oxigênio em carvão, especificamente fenóis e álcoois, éteres carboxílicos e carbonilas (SAIKIA *et al.*, 2007).

No espectro da amostra CA, observa-se as bandas em 1455 cm^{-1} de maior intensidade e diminui nos espectros das demais amostras de compósitos, essa banda indica a presença de grupos metileno de cadeias laterais longas. Por conseguinte, a banda em 1380 cm^{-1} é devida principalmente à deformação simétrica ao CH_3 enquanto que os grupos $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2$ de estruturas cíclicas podem está parcialmente contribuindo para essa banda praticamente ausente na amostra CA e de grande ocorrência para as amostras de compósitos. A banda em 1110 cm^{-1} observada nos espectros (exceto HT) é de ligação de C-O de anidrido carboxílico, éter, lactona e fenol (NABAIS *et al.*, 2011; SAIKIA *et al.*, 2007). No espectro da amostra HT são observadas duas bandas intensas em 545 e 455 cm^{-1} que correspondem à Fe-O, modo de alongamento típica de hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e modo de rede de FeO_6 (RENDON e SERNA, 1981).

5.2.2 TERMOGRAVITERIA E TERMODIFERENCIAL (TGA/DTA)

A análise termogravimétrica foi realizada em atmosfera de N_2 para avaliar a resistência dos materiais, CA e compósitos, e a determinar as variações de massas de volátil, fixo e cinzas.

A Figura 21 apresenta as perdas de massas em função do aumento da temperatura para o CA e CPs.

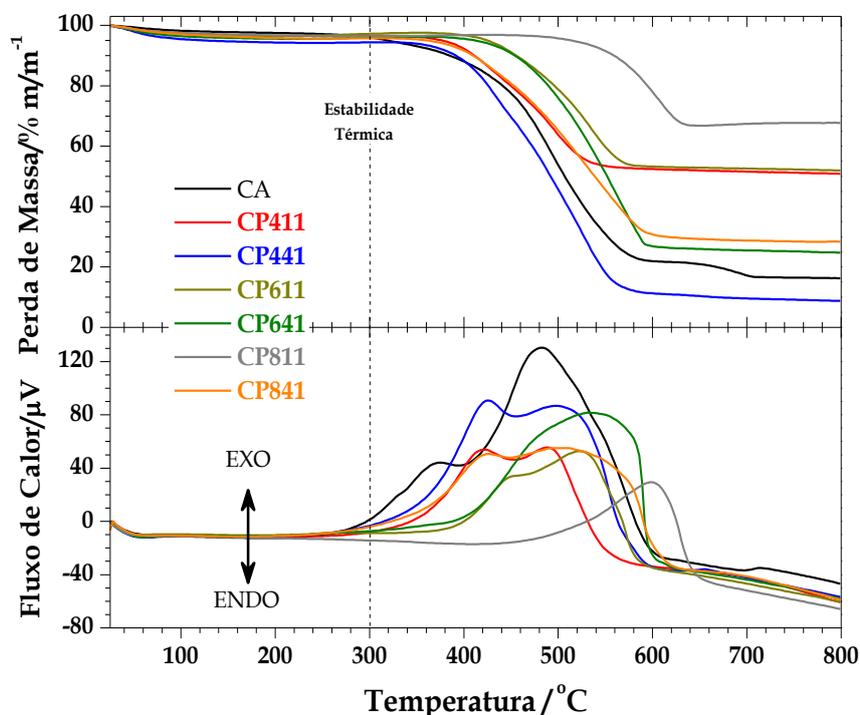


Figura 21. Curvas TGA e DTA, obtidas em atmosfera de N₂, das amostras de CA e CPs (CP411, CP441, CP611, CP641, CP811 e CP841).

As curvas TGA das amostras mostram comportamento de estabilidade térmica variando na seguinte ordem crescente de temperaturas: CA (~300 °C – linha vertical tracejada) < CP441 e CP841 (~340 °C) < CP411 (~360 °C) < CP611 e CP641 (~380 °C) < CP811 (~460 °C).

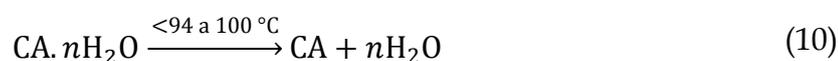
A partir das curvas de TGA foram estimadas as perdas de massas, em percentagem, referentes à umidade (água de hidratação), compostos voláteis (água de hidrólise, hidrocarboneto, hidrogênio, mono e dióxido de carbono proveniente da degradação térmica) e compostos fixos (carbono, cinzas, resíduos de FeCl₃ – agente ativante e óxidos de ferro, este último exceto para a amostra CA). Esses resultados são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6. Perdas de massas (%) referentes à umidade, voláteis e fixos em função dos intervalos de temperaturas das amostras de CA e compósitos.

Amostra	Umidade		Voláteis		Fixos	
	(H ₂ O)		(H ₂ O, CH ₄ , H ₂ CO e CO ₂)		(C + cinzas + FeCl ₃ + Fe _x O _y *)	
	< T/°C	%m m ⁻¹	T ₀ - T _f /°C	%m m ⁻¹	> T/°C	%m m ⁻¹
CA	110	2,1	278 - 564	74,5	655	23,4
CP411	94	3,5	391 - 529	43,3	529	53,2
CP441	96	5,8	398 - 565	82,2	565	12,0
CP611	95	4,9	432 - 566	45,5	566	49,6
CP641	94	6,0	462 - 592	69,7	592	24,3
CP811	95	3,4	542 - 629	29,8	629	66,8
CP841	95	5,0	423 - 593	66,7	593	28,3

Legenda:* Exceto para a amostra CA. Quando $x = 1$, $y = x - 1$ ou x , e se $x = 2$ ou 3 , $y = x + 1$.

O primeiro evento térmico de perda de massa nas amostras é observado em temperaturas inferiores entre 94 a 110 °C, que é atribuída à volatilização de água de hidratação, que corresponde à dessorção térmica de moléculas de água fisicamente adsorvidas na superfície do carvão, com valores variando de 2,1 a 6,0 %m m⁻¹ de água (Tabela 6), conforme reação prevista na Equação 10.



O segundo evento é o mais interessante, pois mostra as perdas de massas dos compostos voláteis decorrente da degradação dos diversos grupos funcionais presente na superfície do material carbonáceo (amostras de CA e CPs), na ordem levando a formação de:

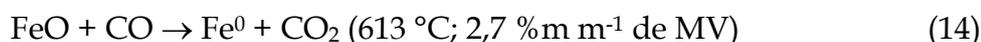
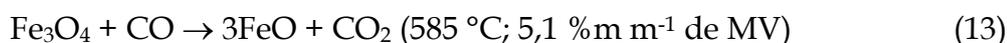
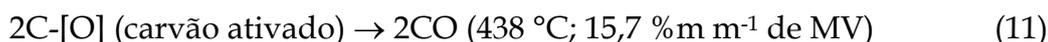
- H₂O pela desidroxilação de grupo OH de álcool e/ou fenol;
- C_nH_m (hidrocarbonetos) e H₂ (gás hidrogênio) pela reação de carbonização de grupo metileno/etileno e aromáticos;
- CO₂ pela reação de carbonização de anidrido carboxílico e lactona;
- CO pela reação de carbonização de anidrido carboxílico, éter, álcool, fenol e carbonila (TORRES FILHO, 2005).

As quantidades de compostos voláteis variaram de 29,8 (CP811) a 82,2 %m m⁻¹ (CP411), com temperaturas iniciais variando de 278 a 542 °C e finais variando de 529 a 629 °C, respectivamente (Tabela 6). Essas oscilações de quantidades de perdas de massas e temperaturas estão relacionadas com as proporções de mistura (CA + HT), bem como as temperaturas de obtenção desses compósitos.

O último evento térmico retrata aos materiais residuais, ou melhor, os compostos fixos como carbono fixo, cinzas, FeCl₃ (resíduo de agente ativante) e óxidos de ferro/ferro (exceto para amostra CA). Assim sendo, a amostra CP441 teve o menor valor de 12,0 %m m⁻¹ e a amostra CP811 teve o maior valor de 66,8 %m m⁻¹. Por outro lado, as temperaturas variaram acima de 529 (CP411) a 655 °C (CA) (Tabela 6).

As curvas DTA das amostras apresentaram picos exotérmicos sobrepostos típicos de perdas de massas de fenômenos químicos de desidroxilação associada à eliminação de água nos poros e superfície do CA e de oxidação referente à decomposição de grupos funcionais da superfície do CA (SCREMIN, 2012). Essas observações estão em consonâncias com as curvas de TGA, bem como com os espectros no FTIR (Figura 20).

A curva DTA que trata do segundo evento na amostra CP811 foi deconvoluída em quatro curvas gaussianas conforme mostrada em detalhes na Figura 22. Segundo TRISTÃO (2010) nos ensaios de reação térmica programada é observado às etapas de reações de oxidação do CA e de redução do Fe₃O₄ (óxido de ferro sintético), que são sucessivas conforme mostradas nas Equações 11 a 14, esse comportamento se assemelha ao da amostra CP811 (Figura 22).



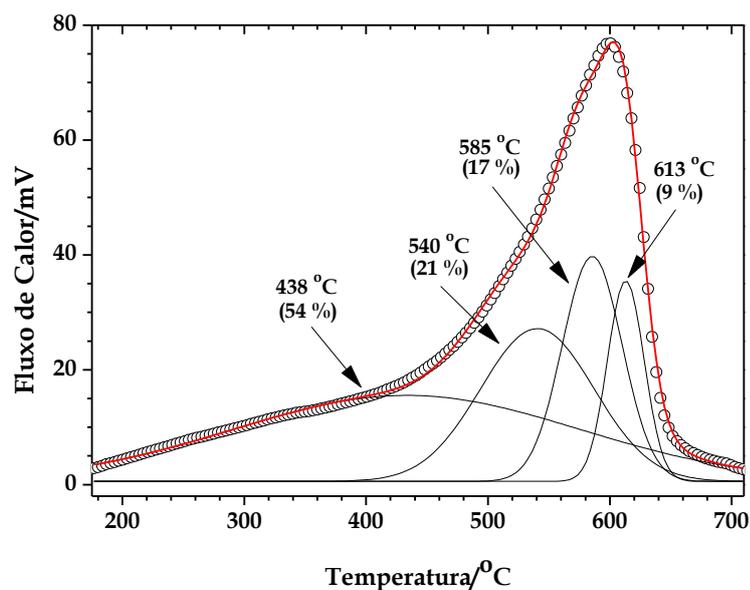


Figura 22. Detalhe da deconvolução da curva do segundo evento térmico da amostra de CP811 e suas respectivas contribuições obtidas pelas áreas abaixo da curva, nos processos de oxidação/redução, em que teve 28,9 % m m⁻¹ de materiais voláteis (MV).

Nesse ponto de vista essa observação também é extensiva às outras amostras, o que sugere que as quantidades de carbono presentes nos compostos voláteis e fixos dos compósitos são satisfatórias e podem ser aplicadas como adsorventes (PEREIRA *et al.*, 2008).

5.2.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

Os difratogramas de raios X das amostras CA, HT e CPs são apresentados na Figura 23. As fases cristalinas foram identificadas com auxílio da base de dados cristalográficos da American Mineralogist Crystal Structure Database (AMCSD), no sítio //ruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php, conforme Tabela 7.

Tabela 7. Código da base de dados para as fases cristalinas obtidos do sítio da AMCSD.

Fase Cristalina	Código - AMCSD
Calcita	0000098
Carvão	0018291
Ferro metálico	0000670
Hematita	0000143
Maghemita	0007898
Magnetita	0007394
Wustita	0013893

O difratograma da amostra HT (Figura 23) apresenta reflexões bem definidas em 24,5 (012), 33,4 (104), 35,9 (110), 41,4 (113), 49,8 (024) e 54,3 °/2θ (116) típica da hematita (MASLEN *et al.*, 1994).

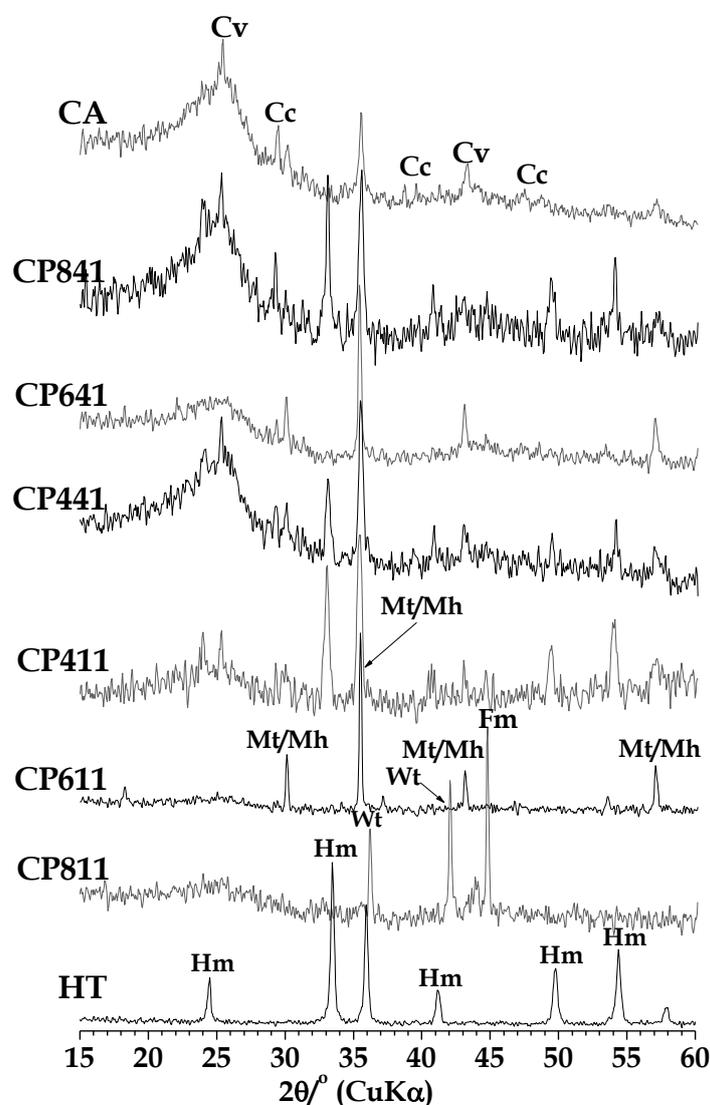


Figura 23. Difratogramas de raios X das amostras de CA, HT e CPs (CP411, CP441, CP611, CP641, CP811 e CP841). Fases cristalinas identificadas: Cc - Calcita, Cv - Carvão, Fm- Ferro metálico, Hm - Hematita, Mh - Maghemita, Mt - Magnetita e Wt - Wustita.

O perfil gráfico do difratograma da amostra CA não apresenta linha de base horizontal. Mas, são observadas as reflexões em 25,6 (111) e 43,2 °/2θ (100), a primeira reflexão muito alargada típica de material gráfitico amorfo (BOUCHELTA *et al.*, 2008), o que condiz com o fato da amostra ser de carvão. Essas reflexões são observadas nas amostras de compósitos em diferentes intensidades, este fato é devido que parte dos átomos de carbono se encontram

em estruturas aromáticas e uma quantidade significativa existe sob a forma de carvão amorfo. Outras reflexões estão presentes em 29,5, 38,6 e 39,5 °/2θ características do mineral calcita (MARKGRAF e REEDER, 1985), comumente encontrado em óleo combustível de origem fóssil, em que é o caso da borra oleosa utilizada como material precursor para pirólise do carvão.

Nos difratogramas dos compósitos (Figura 23) tratados até 600 °C podem-se observar as seguintes reflexões em 30,0, 35,4, 43,1 e 57,1 °/2θ (WECHSLER *et al.*, 1984), os quais confirmam a presença da magnetita e/ou maghemita formada(s) pela redução da hematita na presença do carvão. Já, os compósitos tratados a 800 °C apresentam reflexões de baixa intensidade em 36,1 e 41,9 °/2θ (FJELLVAG *et al.*, 2002), referente à presença da fase wustita, provavelmente formada pela redução da magnetita e/ou maghemita.

E ainda no difratograma da amostra CP811 observa-se uma diminuição na intensidade das reflexões referentes à magnetita e/ou maghemita devido à sua redução a ferro metálico (Fe⁰) com reflexão de 44,7 °/2θ (WILBURN *et al.*, 1978). Essa contribuição está em acordo com observado na TGA/DTA.

A Tabela 8 apresenta a composição semi-quantitativa das intensidades das reflexões das fases cristalinas identificadas nas amostras. A análise DRX para os compósitos (Figura 23) e Tabela 8 sugerem que a cristalinidade aumenta para o compósito preparado com a maior proporção de ferro (CP411, CP611 e CP811).

Tabela 8. Análise semi-quantitativa das fases cristalinas identificadas por difração raios X nas amostras CA, HT e compósitos.

Fase Cristalina	Fórmula	HT	CP411	CP611	CP811	CP441	CP641	CP841	CA
Calcita	CaCO ₃				+				+
Carvão	C		++	+	+	+++	++	+++	+++
Ferro	Fe		+		++		+	+	
Hematita	α-Fe ₂ O ₃	+++	++			++		++	
Magnetita e/ou Maghemita	Fe ₃ O ₄ e/ou γ-Fe ₂ O ₃		+	+++		+	+	+	+
Wustita	FeO				+++				

Legenda: + - pequena, ++ - média e +++ - grande.

5.2.4 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DO ^{57}Fe

A Figura 24 apresenta o perfil gráfico do espectro Mössbauer a 298 K ajustado da amostra HT e os seus respectivos valores dos parâmetros hiperfinos.

A análise qualitativa preliminar do espectro mostra a ocorrência de seis linhas de núcleos de ^{57}Fe com estado de oxidação +3 e coordenação octaédrica.

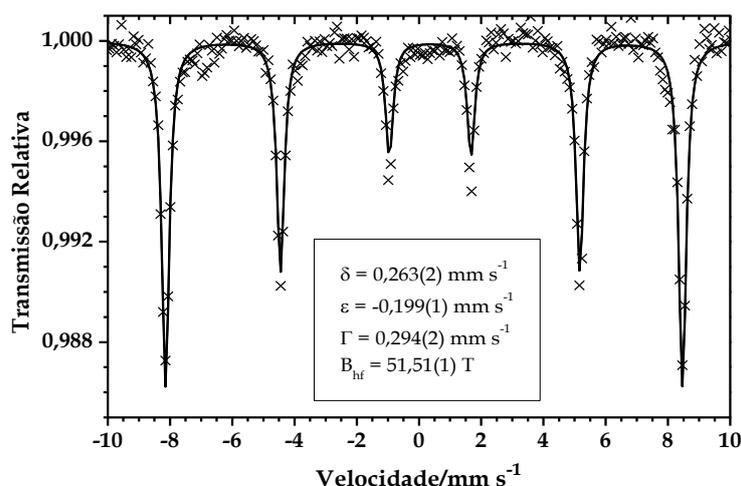


Figura 24. Espectro Mössbauer obtido a 298 K da amostra HT.

Os parâmetros hiperfinos são característicos do mineral hematita, com campos hiperfinos 51,51 T, próximo de uma hematita estequiométrica a 298 K ($B_{\text{hf}} = 51,7 \text{ T}$; MURAD e JOHNSTON, 1987) e relativamente com boa cristalinidade devido ao pequeno alargamento das linhas experimentais do sexteto, ou melhor, valor de largura de linha a meia altura de $0,294 \text{ mm s}^{-1}$ (largura de linha experimental do $\alpha\text{-Fe} \sim 0,26 \text{ mm s}^{-1}$). Este resultado está consonante com o resultado de DRX.

5.2.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As micrografias das amostras HT e CPs são mostradas na Figura 25. No geral, as micrografias mostram que os materiais são constituídos de partículas muito fragmentadas e irregulares, tanto em dimensão como no aspecto morfológico (superficial).

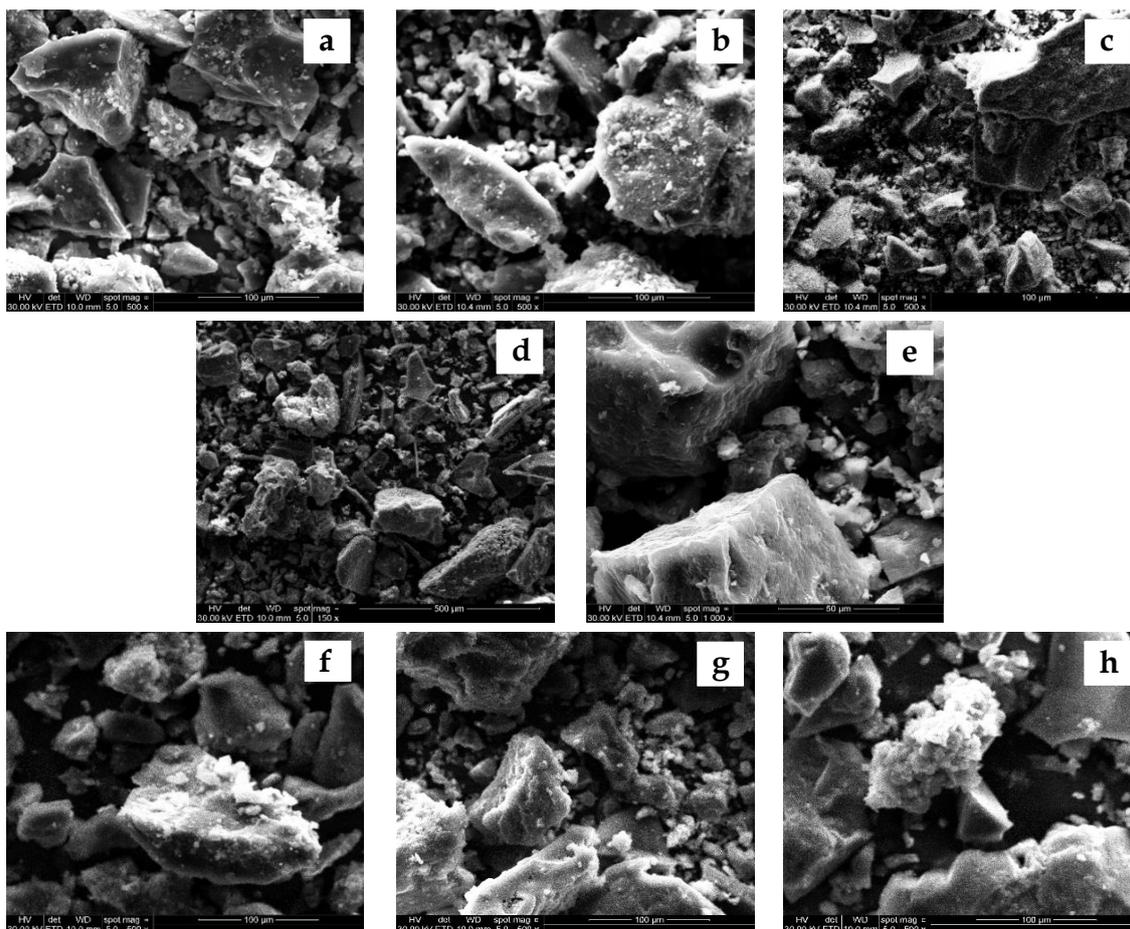


Figura 25. Microimagens de MEV das amostras (a) e (b) HT; (c) CP411; (d) CP441; (e) CP611; (f) CP6411; (g) CP811 e (h) CP841.

A Figura 25a mostra micrografia de aglomerados de partículas não orientadas de hematita microtabulares ou euédricas irregulares, essa morfologia similarmente se observa na Figura 25b. As Figura 25c e Figura 25d apresentam padrões morfológicos semelhantes, onde se observar grãos de hematita dispersos na superfície do carvão. A Figura 25e mostra que o CA apresenta superfícies irregulares com microporos e fendas de diversos tamanhos. E as Figura 25f, Figura 25g e Figura 25h apresentam superfícies irregulares com aglomerados que sugerem ser partículas de óxido de ferro na forma de magnetita e/ou maghemita, bem dispersas que recobrem a superfície do CA.

5.3. ESTUDOS DE ADSORÇÃO

Para os estudos de adsorção do MB e dos cátions metálicos (Cd^{2+} e Pb^{2+}) pelo CA e CPs os parâmetros das isotermas dos modelos de Langmuir e Freundlich foram estimados por regressão não linear, cuja utilização visou minimizar os erros advindos da linearização dos dados. Dessa forma, efetuou-se o ajuste das curvas de adsorção com base na forma original das equações de Langmuir e de Freundlich.

A partir dos valores experimentais de C_e e q_e obtidos foram plotadas as isotermas de adsorção com auxílio de um programa de computador Origin Pro 8 SRO®.

5.3.1 TEMPO DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Ensaio de cinética de adsorção, com diferentes tempos de exposição, de 10 mg de adsorventes (CA e CP411) pelos adsorvatos (MB, Cd^{2+} e Pb^{2+}) em concentração 100 mg L^{-1} (Figura 26) foram realizados com o objetivo de estabelecer o tempo mínimo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção.

A Figura 26 mostra uma interpolação das três relações, entre o carvão ativado (CA) da borra oleosa e o compósito CP411 em função do tempo de adsorção dos adsorvatos MB, Cd^{2+} e Pb^{2+} . Neste ensaio foi possível observar um aumento na adsorção do corante MB em função do tempo de contato, como já havia sido descrito por BRUM e colaboradores (2008) e MESTRE e colaboradores (2011).

Observa-se que na primeira etapa, entre 0 e 20 min, para todos os adsorvatos as suas concentrações de equilíbrio iniciais diminuíram rapidamente, indicando uma rápida interação dos adsorventes com os adsorvatos. O equilíbrio é atingido após esse tempo de contato, mais como garantia todos os ensaios de adsorção foram realizados com tempo padrão de 60 min, uma vez que esse equilíbrio foi alcançado para todos os sistemas, pois as concentrações não se alteram de maneira significativa.

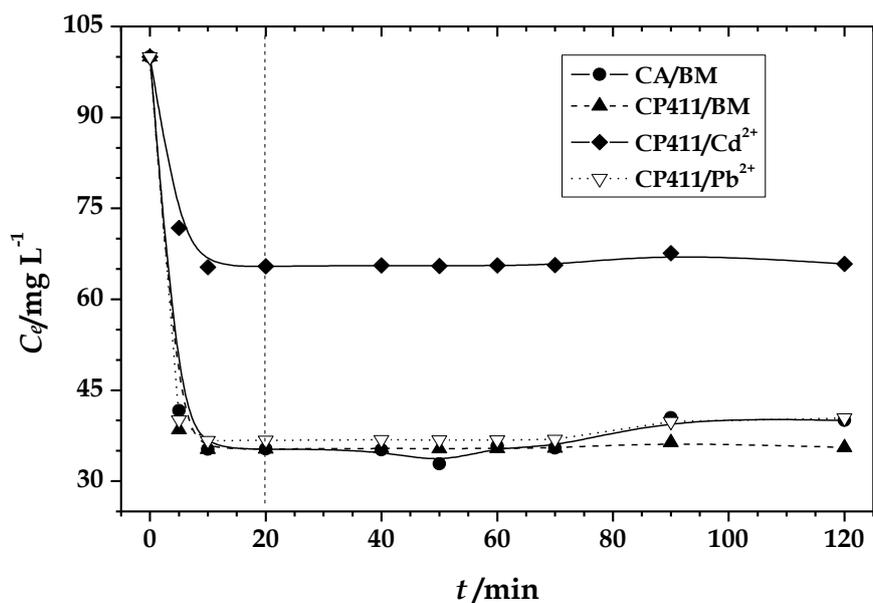


Figura 26. Cinética de adsorção dos adsorventes (CA e CP411) pelos adsorvatos (BM, Cd²⁺ e Pb²⁺) em concentrações de 100 mg L⁻¹.

O CV da borra oleosa previamente tratado apresentou melhores resultados em comparação ao compósito CP411, como pode ser observado na Figura 26, provavelmente devido a ação do FeCl₃, que aumenta a quantidade de poros, devido à retirada de componentes orgânicos que possam estar obstruindo os sítios do material (ROCHA, 2006).

Em ambos os casos houve uma diminuição da concentração logo nos primeiros 20 min de ensaio, sendo que para o carvão ativado e compósito já houve a remoção de aproximadamente 62 % nesse período, com exceção do adsorvato Cd²⁺ que neste período a redução foi de 34 %. Em 60 min o índice de remoção permaneceu praticamente estável para os adsorventes. Resultados semelhantes foram observados por DURAL e colaboradores (2011), que analisou a adsorção do corante azul de metileno em diferentes concentrações, por carvão ativado preparado a partir de folhas de grama marinha. Nos referidos ensaios, a adsorção atingiu o equilíbrio após 60 min de contato, não havendo aumento expressivo na remoção após esse período.

O alto índice de adsorção do corante azul de metileno logo nos primeiros instantes do ensaio, já havia sido registrado por DENG e

colaboradores (2011), que justifica esse fato à presença de grupos funcionais ácidos que se encontram na superfície do material adsorvente, e que possuem certa afinidade com as moléculas presentes na solução de azul de metileno. Dessa forma, é provável que a adsorção do corante tenha ocorrido primeiramente na superfície e, depois, através da difusão para dentro dos sítios presentes no material adsorvente, tornando-se mais lenta.

Analisando os resultados obtidos neste ensaio, optou-se por utilizar um tempo de 60 min nos testes subsequentes, referentes à quantidade dos materiais adsorventes, ou seja, CA e CPs, uma vez que esse equilíbrio foi alcançado para todos os sistemas, pois as concentrações não se alteram de maneira significativa.

Também, é possível observar na Figura 26 que a concentração do Cd^{2+} reduziu aproximadamente 50 % quando comparada com a concentração do Pb^{2+} , bem como para o MB.

5.3.2 ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO (MB)

Uma isoterma de adsorção típica apresenta a relação de equilíbrio existente entre o adsorvato na solução e o adsorvato retido no adsorvente, a uma determinada temperatura. Essa relação pode ser mais bem visualizada traçando-se a curva q_e versus C_e . Na maioria dos casos as isotermas apresentaram formas convexas, ou favoráveis, já que neste formato os maiores valores de q_e são obtidos para menores valores C_e , ou seja, o adsorvato permanece preferencialmente no material adsorvente (BRANDÃO, 2006.).

Os ensaios de isoterma de adsorção foram realizados para os sistemas CA e CPs para o BM em soluções de diferentes concentrações, máxima de 100 mg L^{-1} , a temperatura de $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 27 e Figura 28).

Para tal foi utilizada a curva de calibração do MB, com equação de regressão linear $A = -0,0349 + 0,2144 \times C(MB)$ e coeficiente de correlação de 0,9993.

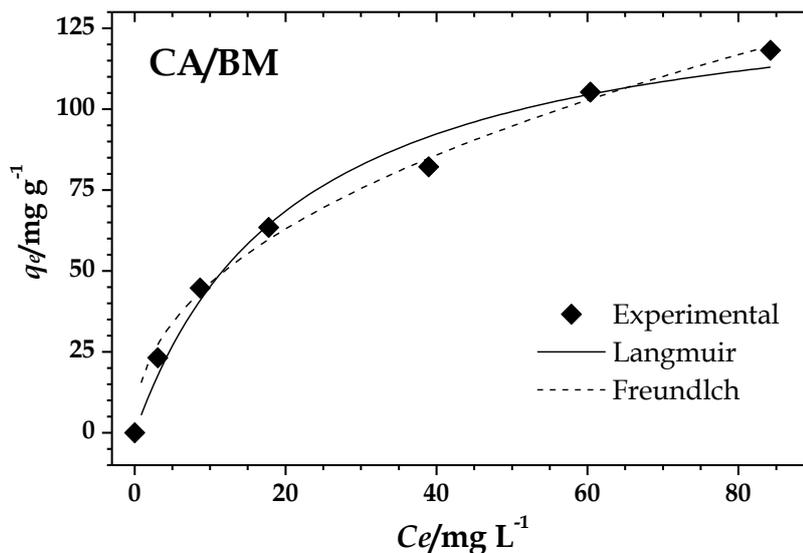


Figura 27. Isotermas de adsorção do MB pelo CA.

A adsorção na fase líquida aplica-se a muitos processos de purificação, sendo o principal tratamento de resíduos em água. O MB frequentemente é empregado como adsorbato na adsorção em fase líquida. Observa-se que o padrão gráfico das isotermas de adsorção (Figura 27 e

Figura 28) pode ser classificado, como do tipo L, frequentemente chamada de Langmuir (GILLES *et al.*, 1970).

Tal classificação é evidenciada pelo decréscimo na inclinação da curva (isoterma), que é devido à diminuição da disponibilidade dos sítios ativos, típico de adsorção de monocamada com adsorventes microporosos (GILLES *et al.*, 1970; PARIDA *et al.*, 2006).

A quantidade de adsorbato removida por quantidade de adsorbente diminui, ou seja, a capacidade de adsorção do adsorbente diminui, atribui esse fato a uma diminuição na eficiência da difusão dos íons do corante devido a maior competição destes íons por um local de deposição na superfície do CA.

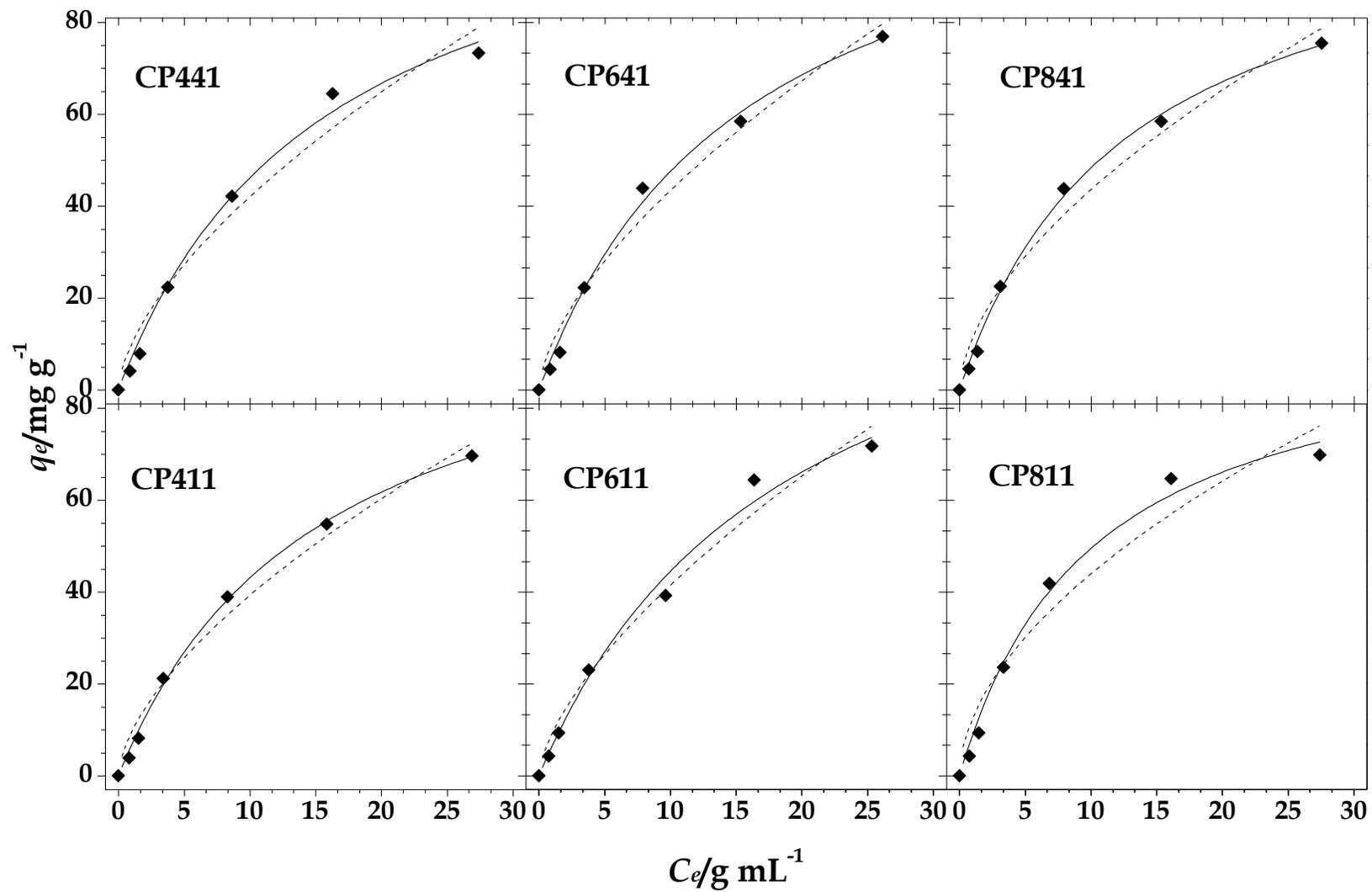


Figura 28. Isotermas de adsorção do MB pelos CPs (CP411, CP441, CP611, CP641, CP811 e CP41). \blacklozenge Experimental. — Langmuir. --- Freundlich.

É observado com o aumento do teor de óxido de ferro suportado no carvão ativado uma diminuição da área superficial nos compósitos CP411, CP611 e CP811 (Tabela 9), conforme esperado, uma vez que os óxidos de ferro tem uma área relativamente pequena de superfície e estão cobrindo a superfície de carbono ativado.

Por exemplo, o compósito CP441 mostrou uma área de superfície superior ($230 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) do que o CP411 ($208 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Também deve ser mencionado que a característica de ambos os compósitos preparados, além como o carbono ativado.

No geral, os coeficientes de correlação linear do modelo de Langmuir ajustado (Tabela 9) foram $> 0,993$ para os CPs, enquanto que a amostra CA teve valor de $0,985$. E para o modelo de Freundlich os valores foram $> 0,965$, no caso da amostra do CA com $0,996$.

Embora os coeficientes de correlação para o modelo de Freundlich sejam aparentemente menos significativos do que o modelo de Langmuir, os valores de n (parâmetro de Freundlich) são pouco maiores que 1, o que sugere uma pequena contribuição de fenômeno de fisissorção, ou melhor, de adsorção em multicamadas.

A Tabela 9 também mostra valores de R_L (parâmetro adimensional de equilíbrio de Langmuir) encontrados entre $0,20$ (CA) e $0,43$ (CP611) que confirmam que os adsorventes (CA e CPs) são favoráveis para a adsorção do corante MB sob as condições utilizadas neste estudo.

A capacidade máxima de adsorção mostrada na Tabela 9 para os adsorventes variaram de aproximadamente $141,5$ (CA) e $99,4 \text{ mg g}^{-1}$ (CP811), sendo nesse caso, o CA superior a 40% da capacidade de adsorção do CP811. Entre os CPs, a maior capacidade de adsorção foi do CP611 ($128,8 \text{ mg g}^{-1}$). O processo de oxidação provavelmente compreende na adsorção do azul de metileno na superfície dos adsorventes CA e CPs. Essa aparente discrepância

observada nos CPs pode estar relacionada às proporções de CA e óxidos de ferro.

A partir dos valores de capacidade de adsorção máxima dos adsorventes (CA e CPs), obtidas pelo modelo de Langmuir, frente ao adsorbato (MB) foi estimada a área superficial específica (ASE) para os adsorventes em estudos, pela Equação 15 (STAVROPOULOS e ZABANIOTOU, 2005):

$$ASE = ASE_{MB} \times Q_m \quad (15)$$

onde ASE_{MB} é a área superficial do MB ($1,93 \text{ m}^2 \text{ mg}^{-1}$) e Q_m é a capacidade máxima de adsorção do adsorventes. Os resultados de ASE são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9. Parâmetros isotérmicos de Langmuir e Freundlich para o MB a $\sim 25 \text{ C}$.

Amostra	Langmuir				Freundlich			ASE/ $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$
	$Q_m/\text{mg g}^{-1}$	$K_L/\text{L mg}^{-1}$	R_L	R	n	K_F/unid	R	
CA	141,56	0,0469	0,20	0,9847	2,25	16,593	0,9955	273
CP411	108,98	0,0653	0,36	0,9985	1,62	9,455	0,9875	208
CP441	119,95	0,0626	0,37	0,9945	1,60	9,380	0,9759	230
CP611	128,80	0,0530	0,43	0,9937	1,53	9,203	0,9856	247
CP641	122,80	0,0632	0,38	0,9962	1,58	10,126	0,9846	235
CP811	99,35	0,0993	0,27	0,9933	1,83	12,521	0,9648	191
CP841	109,54	0,0790	0,31	0,9980	1,72	11,389	0,9844	210

Legenda: unid = $\text{mg}^{1-N} \text{ g}^{-1} \text{ L}^N$, onde $N = 1/n$.

Valores estimados por esse método, segundo BRUM e colaboradores (2008) e BARTON (1987) sugere que são de áreas de superfícies de microporos do material adsorvente, pois tal atribuição pode estar relacionada ao fato de que os microporos apresentam diâmetros de poro que variam de 0,2 a 2,0 nm e a molécula do corante catiônico, BM, tem uma secção transversal molecular de aproximadamente 0,8 nm. Estima-se que o diâmetro mínimo dos poros de um adsorvente na qual esta molécula é acessível seja de aproximadamente 1,3 nm, mas este resultado não significa que o BM tenha sido adsorvido somente pelos microporos, mas também parcialmente pelos mesoporos.

Estes resultados preliminares tanto para o CA, como para os CPs, obtidos a partir da borra oleosa os caracterizam como materiais adsorventes, apresentando potencial aplicação no tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos poluentes. Desta maneira, esses materiais também foram empregados na remoção de metais traços Cd^{2+} e Pb^{2+} em meio aquoso.

5.3.3 ADSORÇÃO DE Cd^{2+} E Pb^{2+}

Os ensaios de isoterma de adsorção foram realizados para os sistemas CA e CPs (CP411, CP441, CP611, CP641, CP811 e CP441) para o Cd^{2+} e Pb^{2+} , respectivamente, em soluções de diferentes concentrações (com concentração máxima de $1,5 \text{ mg L}^{-1}$), a temperatura de $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Assim sendo, foram utilizadas as curvas de calibração do Cd^{2+} com equação de regressão linear $A = 0,0024 + 0,4560 \times C(Cd^{2+})$ e coeficiente de correlação de 0,9929, e Pb^{2+} com equação de regressão linear $A = 0,0863 + 0,6677 \times C(Pb^{2+})$ e coeficiente de correlação de 0,9949.

Os ajustes dos dados experimentais das isotermas de adsorção dos íons Cd^{2+} e Pb^{2+} foram conduzidos similarmente aos estudos de adsorção do MB, ressaltando que os modelos de Langmuir e Freundlich são os mais usados para descrever as isotermas aplicadas em tratamento de águas e efluentes contendo íons metálicos (RODRIGUES *et al.*, 2009 e PEREIRA *et al.*, 2009).

A Figura 29 mostra os perfis gráficos dos resultados dos ajustes das isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich para os metais Cd^{2+} e Pb^{2+} pelo CA, realizados a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{pH} \sim 4,5$. Os valores das constantes de Langmuir e Freundlich foram determinados pela regressão não linear e são mostrados nas Tabela 10 e Tabela 11.

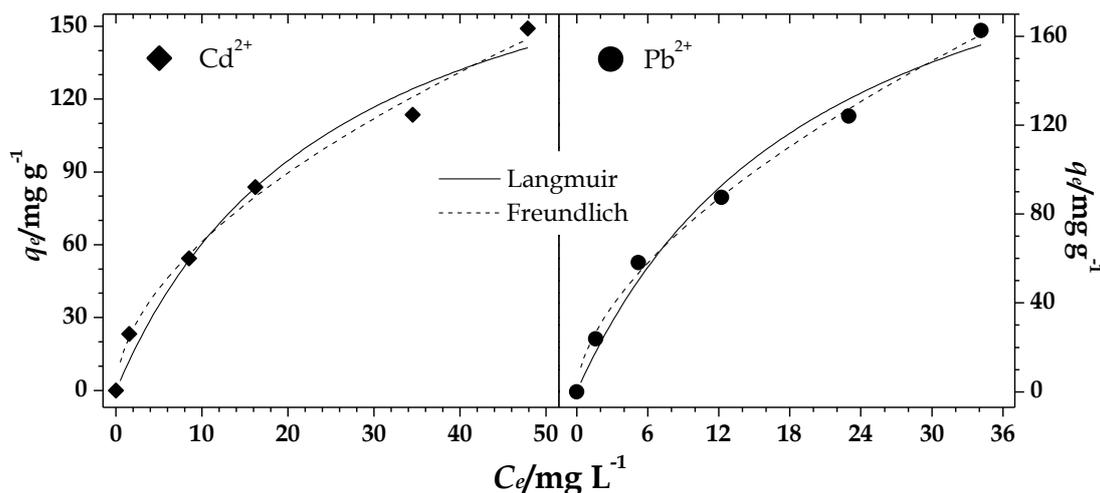


Figura 29. Isothermas de adsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} pelo CA, em $\text{pH} \sim 4,5$.

A capacidade máxima de adsorção do Pb^{2+} estimada variou entre $250,2 \text{ mg g}^{-1}$ (CP611) e $487,5 \text{ mg g}^{-1}$ (CP841). Comparando esses resultados com os dados de DRX da Tabela 8 fica evidente que o Pb^{2+} , contrariamente ao comportamento do Cd^{2+} , tem baixa afinidade com material tipicamente magnético, que é a composição majoritária do CP611, enquanto que o CP841 é um material composto majoritariamente por CA, em que apresentou maior adsortividade frente ao Pb^{2+} , ou melhor, apresenta melhor afinidade com esse íon metálico, além de apresentar uma ASE intermediária em comparação com os demais materiais.

Pelo parâmetro de Langmuir, R_L , pode-se deduzir que a adsorção dos íons metálicos pelo CA é favorável, sendo 0,30 para o Cd^{2+} e 0,43 para Pb^{2+} , respectivamente. Apesar desse indicativo, os resultados dos coeficientes de correlação dos ajustes obtidos para o modelo de isoterma de Freundlich, 0,997 para o Cd^{2+} e 0,994 para o Pb^{2+} , indicam ser o mais adequado para os dados de adsorção desses íons metálicos na superfície do CA, que ocorre em mais de uma camada, sendo $n = 1,71$ para Cd^{2+} (Tabela 10) e $n = 1,82$ para Pb^{2+} (Tabela 11), respectivamente.

Por outro, a constante de Langmuir, Q_m , que relaciona a capacidade de adsorção máxima, mostra que a sequência de seletividade para o CA é que $Cd > Pb$, ou melhor, superior em torno 15 %.

A Figura 30 mostra os dados experimentais ajustados pelos modelos de Langmuir e Freundlich para o Cd^{2+} frente aos CPs (CP411, CP441, CP611, CP641, CP811 e CP841), e a Tabela 10 apresenta os valores dos parâmetros obtidos dos respectivos ajustes.

Os perfis gráficos observados na Figura 30 apresentam curvas com forma dúbia, ou melhor, contribuição dos tipos L (Langmuir) e C (Constant Partition), conforme GILES (1970). Mesmo com essa aparente contribuição dos tipos de curvas, os valores obtidos de R_L sugerem que o processo de adsorção é favorável e típico de modelo de Langmuir, uma vez que, os seus respectivos valores variaram entre 0,39 (CP811) e 0,68 (CP641). TAGLIAFERRO e colaboradores (2011) e MARQUES (2009) registraram curvas do tipo L para adsorção de Cd^{2+} em solução.

E de acordo com os valores de correlação, o modelo de Langmuir é o mais adequado em que variaram entre 0,991 (CP811) e 0,996 (CP441), exceto para o CP841 que teve 0,9925 para Freundlich.

A capacidade máxima de adsorção (Q_m) do Cd^{2+} , estimada variou entre 222,8 $mg\ g^{-1}$ para o CP411 e 503,4 $mg\ g^{-1}$ para CP611, respectivamente. Esse resultado mostra que o CP611 possui mais do que o dobro de capacidade de adsorção para o Cd^{2+} , esse comportamento pode ser atribuído à presença da magnetita e/ou maghemita, fase cristalina responsável pela magnetização do material (Tabela 8), e ao maior valor de ASE de 247 $m^2\ g^{-1}$ (Tabela 9) entre os materiais em estudo. Enquanto que o CP411 é um material basicamente constituído de carvão e hematita.

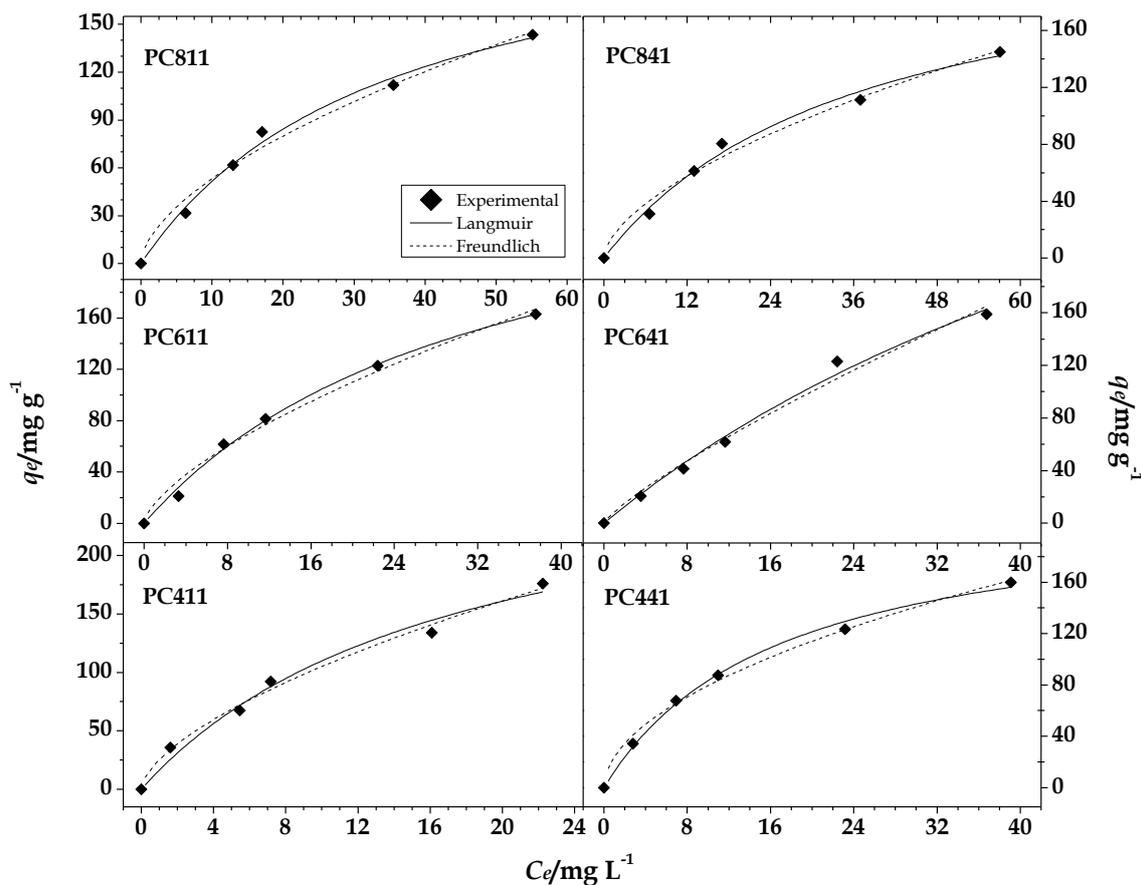


Figura 30. Isothermas de adsorção do Cd^{2+} pelos CPs (CP411, CP441, CP611, CP641, CP811 e CP841) em $\text{pH} \sim 4,5$.

Os valores estimados de Q_m no presente trabalho são superiores aos registrados na literatura para CA preparados com diferentes materiais, por exemplo, PAVASANT e colaboradores (2006) encontraram 199 mg g^{-1} para macroalgas marinhas; MINAMISAWA e colaboradores (2004) encontraram 140 mg g^{-1} para biomaterias e YU e colaboradores (1999) encontraram 134 mg g^{-1} para algas do tipo Algae.

A Figura 31 mostra os dados experimentais ajustados pelos modelos de Langmuir e Freundlich para o Pb^{2+} frente aos CPs (CP411, CP441, CP611, CP641, CP811 e CP841), e a apresenta os valores dos parâmetros obtidos dos respectivos ajustes.

Tabela 10. Parâmetros isotérmicos de Langmuir e Freundlich para o Cd²⁺ a ~25 C.

Amostra	Langmuir				Freundlich		
	$Q_m/\text{mg g}^{-1}$	$K_L/\text{L mg}^{-1}$	R_L	R	n	K_F/unid	R
CA	252,2	0,0476	0,30	0,9870	1,71	20,26	0,9970
CP411	222,8	0,0598	0,44	0,9958	1,92	23,99	0,9951
CP441	303,4	0,0309	0,30	0,9962	1,51	15,16	0,9878
CP611	503,4	0,0130	0,46	0,9928	1,22	8,65	0,9877
CP641	230,8	0,0287	0,68	0,9925	1,70	13,72	0,9843
CP811	233,8	0,0273	0,39	0,9910	1,68	13,20	0,9845
CP841	300,8	0,0575	0,39	0,9827	1,62	25,33	0,9925

Legenda: unid = $\text{mg}^{1-N} \text{g}^{-1} \text{L}^N$, onde $N = 1/n$.

Semelhante ao observado para o Cd²⁺, os perfis gráficos de isoterma para o Pb²⁺ (Figura 31) também apresentam curvas com contribuição dos tipos L (Langmuir) e C (Constant Partition). A ausência de um patamar nas isotermas indica que, dentro do intervalo de concentração estudado, a saturação da superfície não foi atingida.

Por sua vez, os valores obtidos de R_L sugerem que o processo de adsorção é favorável, característico de modelo de Langmuir, em que os respectivos valores variaram entre 0,44 (CP641) e 0,63 (CP841).

Os valores de correlação obtidos para Langmuir variaram entre 0,992 (CP441) e 0,999 (CP411). Conseqüentemente, os valores de parâmetros de Freundlich não foram tão significantes para n com o máximo de 1,53 para CP641 e R com melhor valor de 0,993 para CP411.

A capacidade máxima estimada variou entre 250,2 mg g⁻¹ (CP611) e 487,5 mg g⁻¹ (CP841). Comparando esses resultados com os dados de DRX da (Tabela 10) fica evidente que o Pb²⁺, contrariamente ao comportamento do Cd²⁺, tem baixa afinidade com material tipicamente magnético, que é a composição majoritária do CP611, enquanto que o CP841 é um composto majoritariamente por CA e hematita, em que apresentou maior adsorvidade frente ao Pb²⁺, ou

melhor, apresenta melhor afinidade com esse íon metálico, além de apresentar uma ASE intermediária em comparação com os demais materiais.

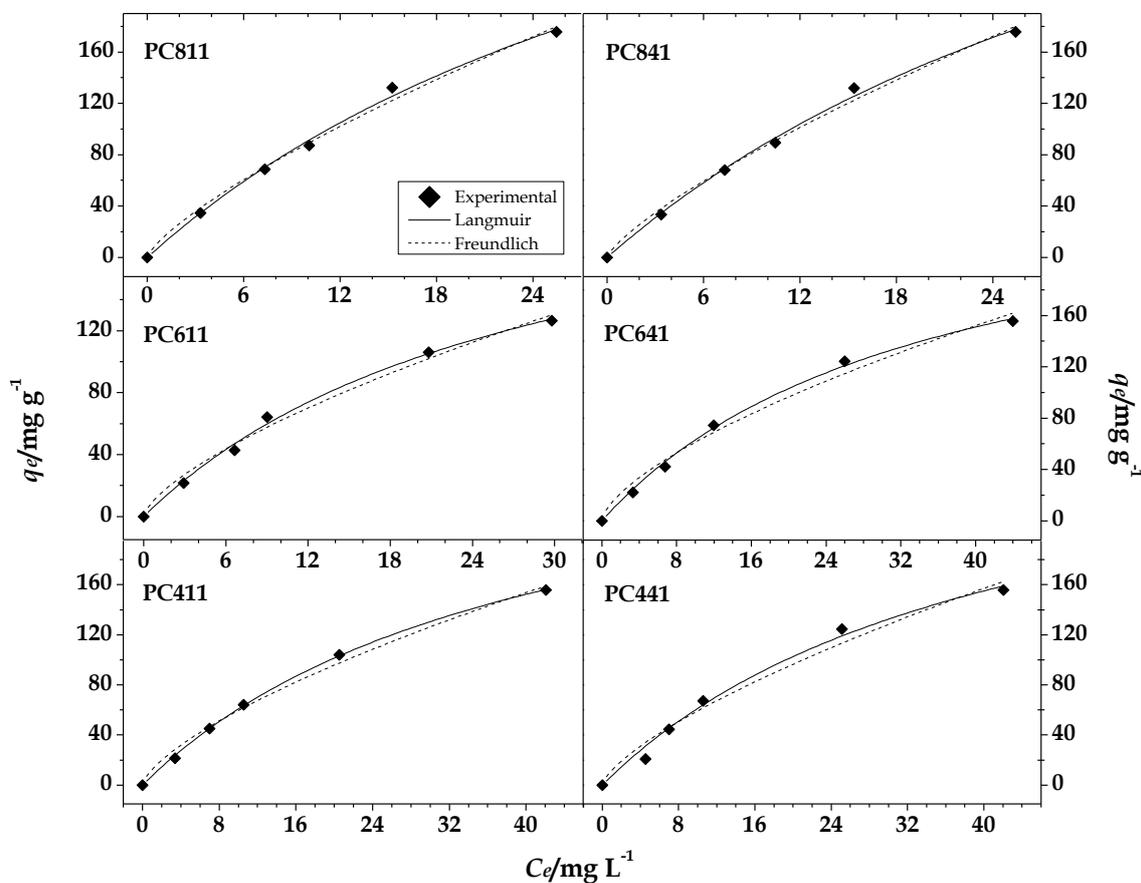


Figura 31. Isothermas de adsorção do Pb^{2+} pelos CPs (CP411, CP441, CP611, CP641, CP811 e CP841) em $pH \sim 4,5$.

Tabela 11. Parâmetros isotérmicos de Langmuir e Freundlich para o Pb^{2+} a ~ 25 C.

Amostra	Langmuir				Freundlich		
	$Q_m/mg\ g^{-1}$	$K_L/L\ mg^{-1}$	R_L	R	n	$K_F/unid$	R
CA	218,3	0,0383	0,43	0,9792	1,82	17,24	0,9935
CP411	306,1	0,0248	0,49	0,9996	1,47	12,39	0,9935
CP441	316,8	0,0240	0,50	0,9917	1,42	11,76	0,9795
CP611	250,2	0,0349	0,49	0,9962	1,47	12,89	0,9894
CP641	282,1	0,0288	0,44	0,9976	1,53	13,57	0,9862
CP811	464,5	0,0243	0,62	0,9963	1,33	15,68	0,9923
CP841	485,7	0,0227	0,63	0,9966	1,30	15,07	0,9925

Legenda: $unid = mg^{1-N} g^{-1} L^N$, onde $N = 1/n$.

Assim como o Cd^{2+} , os valores estimados de Q_m para o Pb^{2+} também são superiores aos encontrados na literatura para CA preparados com diferentes materiais, por exemplo, KARNITZ JR e colaboradores (2007) encontraram 189 mg g^{-1} para celulose de bagaço de cana-de-açúcar; PAVASANT e colaboradores (2006) encontraram 267 mg g^{-1} para macroalgas marinhas; MINAMISAWA e colaboradores (2004) encontraram 206 mg g^{-1} para biomaterias; BHATTACHARJEE e colaboradores (2003) encontraram 574 mg g^{-1} em nódulos de manganês (MnO_2) e YU e colaboradores (1999) encontraram 332 mg g^{-1} para algas do tipo Algae.

A Figura 32 mostra resumidamente as capacidades máximas de adsorção de MB, Cd^{2+} e Pb^{2+} frente aos adsorventes CA e CPs (CP411, CP441, CP611, CP641, CP811 e CP841), respectivamente.

Independente da composição dos adsorventes caracterizada pelas técnicas analíticas, o MB apresentou comportamento similar de capacidade de adsorção e o CA teve o maior valor.

Tomando-se como parâmetro a adsorção de MB segundo AHMAD e colaboradores (2007) cujo valor da capacidade máxima de adsorção foi de 91 mg g^{-1} para o CA obtido a partir da madeira de palma e segundo LONGHINOTTI e colaboradores (1996) para a adsorção com o biopolímero quitina onde o valor encontrado foi de $2,6 \text{ mg g}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, observa-se que o CA obtido a partir da borra oleosa apresentou maior capacidade de adsorção, bem como para os demais adsorventes impregnados, ou melhor, os CPs com óxidos de ferro com diferentes proporções e temperatura de calcinação.

O comportamento diferenciado de Pb^{2+} , em relação ao Cd^{2+} (Figura 32), pode ser atribuído, além das diferentes características dos CPs, às diferentes características dos metais traços, o que resulta em diferentes afinidades pelos sítios de adsorção (LINHARES *et al.*, 2008 *apud* MCBRIDE, 1994; PIERANGELI *et al.*, 2004). Por exemplo, se o raio iônico hidratado do Pb^{2+} ($r = 0,401 \text{ nm}$) é

menor que do Cd^{2+} ($r = 0,426 \text{ nm}$), as interações coulombianas do Pb^{2+} com os sítios de troca são favorecidas.

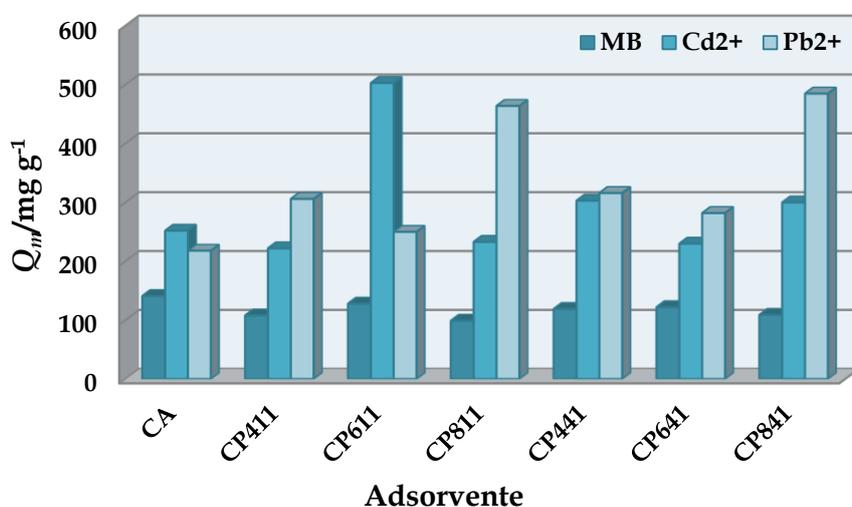


Figura 32. Capacidade máxima de adsorção de MB, Cd^{2+} e Pb^{2+} frente aos materiais adsorventes (CA e CPs).

Além disso, o Pb^{2+} tem maior afinidade com a maioria dos grupos funcionais da matéria orgânica, inclusive os grupos carboxílicos e fenólicos, que são fortes bases de Lewis. O Pb^{2+} , além de ser um forte ácido de Lewis, tem uma maior eletronegatividade (2,33 para chumbo e 1,69 para cádmio, respectivamente), e menor pK_H (logaritmo negativo da constante de hidrólise 7,71 e 10,1, para chumbo e cádmio, respectivamente) do que o cádmio (LINHARES *et al.*, 2009 *apud* SPARK *et al.*, 1995; *apud* PARDO, 2000).

Houve maior adsorção de Pb^{2+} relativamente ao Cd^{2+} na maioria dos adsorventes (exceto no CP611), considerando as mesmas condições experimentais para todos os adsorventes (Figura 32). Segundo (LINHARES *et al.*, 2009 *apud* MCBRIDE, 1994) o comportamento diferenciado de Pb^{2+} em relação ao Cd^{2+} pode, em parte, ser explicado pela configuração eletrônica destes cátions [Pb^{2+} : $(\text{Xe}) 4f^{14} 5d^{10} 6s^2$; Cd^{2+} : $(\text{Kr}) 4d^8 5s^2$], o que facilita as ligações. Cada um desses fatores faz o Pb^{2+} ter preferência para reações de adsorção/complexação, com formação de complexos de esfera interna, quando comparado com o Cd^{2+} (LINHARES *et al.*, 2009 *apud* MCBRIDE 1994 ; *apud*

WULFSBERG, 2000). A retenção preferencial do Pb^{2+} , em relação ao Cd^{2+} , pelos adsorventes, tem sido observada em outros trabalhos (LU *et al.*, 2005; LINHARES *et al.*, 2008 *apud* APPEL *et al.*, 2008).

Segundo (LINHARES *et al.*, 2008 *apud* MCBRIDE, 1994), a retenção de Cd^{2+} ocorre, em maior parte, por meio das forças eletrostáticas das partículas negativamente carregadas, o que a torna altamente dependente da Capacidade de Troca Catiônica (CTC) dos CPs. As interações de Pb^{2+} (LINHARES *et al.*, 2008 *apud* PIERANGELI *et al.*, 2001) com os CPs são predominantemente mais específicas e menos dependentes das cargas superficiais.

Em geral, os resultados apresentados na Figura 32 mostram que as amostras de CA e CPs são bons adsorventes para remoção do MB e cátions metálicos (Cd^{2+} e Pb^{2+}) em soluções aquosas, nas condições de estudos.

6. CONCLUSÕES

- A borra oleosa, resíduo da queima de óleo combustível de usina termoelétrica, é uma apreciável fonte de carbono com 23 % rendimento, que após a ativação com FeCl_3 teve praticamente 56 % de rendimento.
- Os compósitos foram preparados pela impregnação de carvão e óxido de ferro sintético em diferentes proporções seguida de calcinação em fluxo de N_2 em temperaturas 400, 600 e 800 °C, estes por sua vez apresentaram comportamento magnético devido a conversão de hematita em magnetita e/ou maghemita e ferro metálico.
- Para fins de caracterização dos materiais foram empregadas às técnicas analíticas de FTIR, TGA, DRX e MEV. A espectroscopia Mössbauer revelou que o óxido de ferro sintético trata-se de hematita estequiométrica e cristalina.
- Nas condições estudadas, a isoterma de adsorção de MB pelo CA é mais bem representada no modelo de Freundlich, e para os CPs é o modelo de Langmuir, o CA apresentou capacidade máxima de adsorção de 141 mg g^{-1} de MB.
- Os CPs, principalmente, aqueles tratados a 600 °C apresentaram comparativamente com o CA apreciável capacidade máxima de adsorção do MB (valor médio de 116 mg g^{-1}), o que sugere que esses materiais podem ser aplicados para remediação de outros contaminantes orgânicos em meio aquoso.
- O estudo de adsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} demonstrou concordância com os modelos de Langmuir de adsorção em monocamada. A capacidade máxima de adsorção para o Cd^{2+} variou de 223 a 503 mg g^{-1} , enquanto que o Pb^{2+} variou de 218 a 486 mg g^{-1} . Esses resultados são superiores aos encontrados na literatura para carvões ativados preparados diferentes materiais.
- Os resultados obtidos demonstram que CPs podem ser materiais alternativos para descontaminação de ambientes aquosos contendo Cd^{2+}

e Pb^{2+} de concentração em torno de 200 mg L^{-1} (concentração máxima dos testes de adsorção).

- Esses resultados também mostram que os CPs podem ser potencialmente empregados em outros tipos de rejeitos, contribuindo com a redução de impactos ambientais gerados pelo descarte indiscriminado de efluentes nos meios aquosos e resíduos sólidos, minimizando, assim, os custos com os processos de tratamento dos rejeitos a serem descartados ou reutilizados nos processos de produção.

7. TRABALHOS FUTUROS

- Preparação carvões ativados com outros agentes ativantes;
- Preparação de compósitos pela impregnação dos carvões ativados com outros óxidos sintéticos;
- Realização de testes para remoção de outros corantes e cátions;
- Realização de testes de adsorção de óxidos de ferro;
- Realização de estudo em escala piloto com efluente de indústria têxtil ou de tratamento de processos de galvanoplastia;

8. REFERÊNCIAS

AHMAD, A.; LOH, M. M.; AZIZ, J. A.; Preparation and characterization of activated carbon from oil palm wood and its evaluation on methylene blue adsorption. *Dyes and Pigments*, v. 75, n. 2, p. 263-272, 2007.

AL-FUTAISI, A.; JAMRAH, A.; YAGHI, B.; TAHA, R. Assessment of alternative management techniques of tank bottom petroleum sludge in Oman. *Journal of Hazardous Materials*, v.141, n. 3, p.557-564, 2007.

ALLOWAY, B. J.; Heavy metals in soils. 1ª ed., Ed. John Wiley: New York, 1990, 339 p.

ALPATOVA, A., VERBYCH, S., BRYK, M., NIGMATULLIN, R., HILAL, N., Ultrafiltration of water containing natural organic matter: heavy metal removing in the hybrid complexation-ultrafiltration process. *Separation and Purification Technology*, v. 40, n. 2, p. 155-162, 2004.

APPEL, C.; MA, L. Q.; RHUE, R. D.; REVE, W.; Sequential sorption of lead and cadmium in three tropical soils. *Environmental Pollution*, v. 155, n. 1, p. 132-140, 2008.

ATSDR - Agency for toxic substances and disease registry. Toxicological profile for cadmium. Atlanta: Geórgia. 2008. 512 p. Disponível em: <<http://www.astdr.cdc.gov/tosprofiles/tp5.pdf>>. Acesso em 14 de março de 2011.

BANSAL, R. C.; GOYAL, M.; Activated carbon adsorption. Taylor & Francis Group: Boca Raton, 2005, 497 p. ISBN: 0-8247-5344-5.

BANSAL, R. C; DONNET, J. B.; STOECKLI, F.; Active carbon. Ed. Marcel Decker: New York, 1988, 482 p.

BARBOSA, L. C. A.; Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos. Ed. UFV: Viçosa, 2011, 189 p.

BARROS, A. R. B.; Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes. 2001. 89 f. Dissertação de Mestrado. UFSC: Florianópolis, 2001.

BARTON, S. S.; The adsorption of methylene blue by active carbon. *Carbon*, v. 25, n. 3, p. 343-350, 1987.

BHATTACHARJEE, S.; CHAKRABARTY, S.; MAITY, S.; KAR, S.; THAKUR, P.; BHATTACHARYYA, G.; Removal of lead from contaminated water bodies using sea nodule as an adsorbent. *Water Research*, v. 37, n. 16, p. 3954-3966, 2003.

BLEICHER, L.; SASAKI, J. M.; Introdução à difração de raios X em cristais. Apostila da UFC: Fortaleza, 2000, 20 p.

BOSSO, S. T.; ENZWEILER, J.; Ensaio para determinar a (bio) disponibilidade de chumbo em solos contaminados: revisão. *Química Nova*, v. 31, n. 2, p. 394-400, 2008.

BOUCHELTA, C.; MEDJRAM, M. S.; BERTRAND, O.; BELLAT, J. P.; Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 82, n. 1, p. 70-77, 2008.

BRANDÃO, P. C.; Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorventes para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes. 2006. 160 f. Dissertação de Mestrado. UFU: Uberlândia, 2006.

BRUM, S. S.; BIANCHI, M. L.; SILVA, V. L.; GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A.; Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. *Química Nova*, v. 31, n. 5, p. 1048-1052, 2008

BUTT, H.-J.; GRAF, K.; KAPPL, M.; Physics and chemistry of interfaces. 2nd ed., Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH and Co, KGaA, 2006, 370 p. ISBN: 3-527-40413-9.

CARMONA, M.E.R., SILVA, M.A.P da, LEITE, S. G. F., Biosorption of chromium using factorial experimental design. *Process Biochemistry*, v. 40, n. 2, p. 779-788, 2005.

CARVALHO, W.A.; VIGNADO, C.; FONTANA, J.; RIBOLDI, M. B.; The removal of heavy metal ions from aqueous effluents by modified clays:

retention of Cd(II) and Ni(II) ions. *Adsorption Science & Technology*, v. 25, n. 9, p. 673-692, 2007.

CASAS, A. L., Tratamento de efluentes industriais utilizando a radiação ionizante de acelerador industrial de elétrons e por adsorção com carvão ativado. Estudo comparativo. 2004. 86 f. Dissertação de Mestrado. IPEN: São Paulo, 2004.

CASTRO, C. S., GUERREIRO, M. C., GONCALVES, M, OLIVEIRA, L. C. A., ANASTÁCIO, A. S.; Activated carbon/iron oxide composites for the removal of atrazine from aqueous medium. *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, n. 2-3, p. 609-614, 2009b.

CASTRO, C. S.; GUERREIRO, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A.; GONÇALVES, M.; Remoção de compostos orgânicos em água empregando carvão ativado impregnado com óxido de ferro: ação combinada de adsorção e oxidação em presença de H₂O₂. *Química Nova*, v. 32, n. 6, p. 1561-1565, 2009a.

CHENG, R. C., LIANG, S., WANG, H. C., BEUHLER, M. D., Enhanced coagulation for arsenic removal. *Journal American Water Works Association*, v. 86, n. 9, p. 79-90, 1994.

CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D.; Análise instrumental. 1^a. ed., Editora Interciência: Rio de Janeiro, 2000, 606 p.

CLAUDINO, A.; Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes. 2003. 90 f. Dissertação de Mestrado. UFSC: Florianópolis, 2003.

COELHO, F. S.; Preparo, caracterização e aplicação de compósitos Fe(0)-óxidos de ferro em processos redutivos para remediação ambiental. 2008. 72 f. Dissertação de Mestrado. UFMG: Belo Horizonte, 2008.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n^o 430, de 13 de maio de 2011. Ministério do Meio Ambiente, 23 p.

COUCEIRO, P. R. C.; Características químico-mineralógicas de óxidos de ferro e de filossilicatos de alguns latossolos representativos da Amazônia. 2004. 191 f. Tese de Doutorado. UFMG: Belo Horizonte, 2004.

DALAI, A. K.; MAJUMDAR, A.; CHOWDHURY, A.; TOLLEFSON, E. L.; The effects of pressure and temperature on the catalytic oxidation of hydrogen sulfide in natural gas and regeneration of the catalyst to recover the sulfur produced. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 71, n. 1, p. 75-82, 1993.

DENG, H.; LU, J.; LI, G.; ZHANG, G.; WANG, X.; Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. *Chemical Engineering Journal*, v. 172, n. 1, p. 326-334, 2011.

DURAL, M. U.; Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from *Posidonia oceanica* (L.) dead leaves: Kinetics and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal*, v. 168, n. 1, p. 77-85, 2011.

EPA - United States Environmental Protection Agency. Disponível em <http://www.epa.gov/safewater/mcl.html>. Consultado em outubro de 2012.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R.; *Catálise heterogênea*. 1ª ed., Ed. Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1987, 225 p.

FJELLVAG, H.; HAUBACK, B. C.; VOGT, T.; STOLEN, S.; Monoclinic nearly stoichiometric wüstite at low temperatures. *American Mineralogist*, v. 87, p. 347-349, 2002.

GILES, C. H.; SILVA, A. P. D.; TRIVEDI, A. S.; *Surface area determination*. London: Butterworth; 1970, p. 135-147.

GOLIN, D.M.; Remoção de chumbo de meios líquidos através de adsorção utilizando carvão ativado de origem vegetal e resíduos vegetais. 2007. 136 f. Dissertação de Mestrado. UFPR: Curitiba, 2007.

GUILARDUCI, V. V.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORDULHO, H. F.; Phenol adsorption on commercial active carbon under alkaline conditions. *Química Nova*, v. 29, n. 6, p. 1226-1232, 2006.

GUIMARÃES, A. K. V.; Extração do óleo e caracterização dos resíduos da borra de petróleo para fins de reuso. 2007. 75 f. Dissertação de Mestrado. UFRN: Natal, 2007.

HOLINK, A. S.; KAMBOUR, R. P.; FINK, D. G.; HOBBS, Y.; *Microstructural Science*, v. 7, 1979. 478 p.

JUNIOR, M. A. S.; *Ativação química do carvão de casca de arroz*. 2004. 79 f. Dissertação de Mestrado. UFES: Vitória, 2004.

KARNITZ JR, O.; GURGEL, L. V. A.; MELO, J. C. P.; BOTARO, V. R.; MELO, T. M. S.; GIL, R. P. F.; GIL L. F.; Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*, v. 98, n. 6, p. 1291-1297, 2007.

LAI, C. H.; CHEN, C. Y.; Removal of metal ions and humic acid from water by iron-coated filter media. *Chemosphere*, v. 44, n. 5, p. 1177-1184, 2001.

LÁSZLÓ, K.; MARTHI, K.; ROCHAS, C.; EHRBURGER, D. F.; LIVET, F.; GEISSLER, E.; Morphological investigation of chemically treated poly(ethylene terephthalate)-based activated carbons. *Langmuir*, v. 20, n. 4, p. 1321-1328, 2004.

LATOUR, C.; Higt gradient magnetic separation a water treatment alternative. *Journal American Water Works Association*. v. 68, n. 6, p. 325-327, 1976.

LEGROURI, K.; KHOUYA, E.; EZZINE M.; HANNACHE, H.; DENOYEL, R.; PALLIER, R.; NASLAIN R.; Production of activated carbon from a new precursor molasses by activation with sulphuric acid. *Journal of Hazardous Materials*, v. 118, n. 1-3, p. 259-263, 2005.

LINHARES, L. A.; EGREJA FILHO, F. B. E.; IANHEZ, R.; SANTOS, E. A.; Aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich na adsorção de cádmio e chumbo em diferentes classes de solos brasileiros. *Revista Tecnológica*, v. 17, p. 49-60, 2008.

LIU, H. Y.; GAO, L. J.; Preparation and properties of nanocrystalline α -Fe₂O₃-sensitized TiO₂ nanosheets as a visible light photocatalyst. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 89, n. 1, p. 370-373, 2006.

LONGHINOTTI; F., LARANJEIRA, M.C.M.; FÁVERE, V.T. Adsorção de azul de metileno e croconato amarelo sobre o biopolímero quitina. *Química Nova*, v. 19, n. 3, p. 221-223, 1996.

LU, A.; ZHANG, S.; SHAN, X. Q.; Time effect on the fractionation of heavy

metals in soils. *Geoderma*, v. 125, n. 3-4 ,p. 225-234, 2005.

MACHADO, L. L.; Utilização de composto carvão/ Fe_2O_3 e pirita com o catalisadores da peroxidação de efluentes têxteis. 168 f. 2007. Dissertação de Mestrado. UFSC: Florianópolis, 2007.

MADEIRA, V. S.; Desenvolvimento de um novo carvão adsorvente para a remoção de íons ferro em águas naturais. 2003. 89 f. Dissertação de Mestrado UFSC: Santa Catarina, 2003.

MAGALHÃES, F.; Síntese e caracterização de óxidos de ferro e compostos para aplicações no tratamento redox de efluentes aquosos. 215 f. Tese de Doutorado. UFMG: Belo Horizonte, 2008.

MALUF, J. C. C.; Estudo dos metais traço (zinco, cádmio e chumbo) em duas regiões do complexo estuário-lagunar de Cananéia-Iguapé (SP) sob diferentes pressões antrópicas. 2009. 126 f. Dissertação de Mestrado. USP: São Paulo, 2009.

MARCZENKO, Z.; Separation and spectrophotometric determination of elements. Ed. Ellis Horwood Ltd: Chichester, London, New York, 1986, 677 p.

MARECEK, V.; JÄNCHENOVÁ, H.; SAMEC, Z.; BŘEZINA, M.; Voltammetric determination of nitrate, perchlorate and iodite at a hanging electrolyte drop electrode. *Analytica Chimica Acta*, v. 185, p. 359-362, 1986.

MARKGRAF, S. A.; REEDER, R. J.; High-temperature structure refinements of calcite and magnesite. *American Mineralogist*, v. 70, n. 1-2, p. 590-600, 1985.

MARQUES, M. S.; Influencia da modificação química de superfície de óxido de ferro na adsorção de cádmio e chumbo. 2009. 49 f. Dissertação de Mestrado. UFV: Viçosa, 2009.

MASLEN, E. N.; STRELTSOV, V. A.; STRELTSOVA, N. R.; ISHIZAWA, N.; Synchrotron X-ray study of the electron density in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. *Acta Crystallographica*, v. B50, n. 4, p. 435-441, 1994.

MCBRIDE, M.B. Environmental chemistry of soils. New York: Oxford University Press, 1994, 406 p.

MCKAY, G.; Use of adsorbents for the removal of pollutants from waste waters. Florida: CRC Press; p. 137-139, 1996.

MELLIS, E. V.; Adsorção e dessorção de Cd, Cu, Ni e Zn, em solo tratado com lodo de esgoto. 2006. 174 f. Tese de Doutorado. USP: Piracicaba, 2006.

MESTRE, A. S.; BEXIGA, A. S.; PROENÇA, M.; ANDRADE, M.; PINTO, M. L.; MATOS, I.; FONSECA, I. S.; CARVALHO, A. P.; Activated carbons from sisal waste by chemical activation with K_2CO_3 : Kinetics of paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solution. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 17, p. 8253-8260. 2011.

MEZZARI, I. A.; Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas. 2002. 117 f. Dissertação de Mestrado. UFSC: Florianópolis, 2002.

MINAMISAWA, M.; MINAMISAVA, H.; YOSHIDA, S.; TAKAI, N.; Adsorption behavior of metals on biomaterials. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 52, n. 18, p. 5606-5611, 2004.

MONTEIRO, A. P. M.; Influência do método de preparação nas propriedades do óxido de ferro suportado. Dissertação de mestrado. 88 f. 2005. UFBA: Salvador, 2005.

MORENO, C. C.; CARRASCO, M. F.; LOPEZ, R. V.; ALVAREZ, M. M. A.; Chemical and physical activation of olive-mill waste water to produce activated carbons. *Carbon*, v. 39, n. 9, p. 1415-1420, 2001.

MOURA, F. C. C.; Preparação e caracterização de catalisadores baseados em compósitos ferro metálico-óxidos para aplicação ambientais e tecnológicas. 2005. 78 f. Tese de Doutorado. UFMG: Belo Horizonte, 2005.

MUÑOZ, I.; GÓMEZ, M. J.; DÍAZ, A. M.; HUIJBREGTS, M. A. J.; ALBA, A. R. F.; CALVO, E. G. Ranking potential impacts of priority and emerging pollutants in urban wastewater through life cycle impact assessment. *Chemosphere*, v. 74, n. 1, p. 37-44, 2008.

MURAD, E.; JOHNSTON, J. H.; Iron oxides and oxyhydroxides. In: LONG, G. L. (Ed.) *Mössbauer spectroscopy applied to inorganic chemistry*. v. 2. cap. 12. Spring Street: New York, 1987, p. 507-582.

NABAIS, J. M. V.; LAGRINHAS, C. E.; CARROTT, P. J. M.; CARROTT, M. M. L. R.; Production of activated carbons from almond Shell. *Fuel Processing Technology*, v. 92, n. 2, p. 234-240, 2011.

OLIVEIRA, L. C. A.; RIOS, R. V. R. A.; FABRIS, J. D.; GARG, V.; SAPAG, K.; LAGO, R. M.; Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. *Carbon*, v. 40, n. 12, p. 2177-2183, 2002.

ORTIZ, N.; Estudo da utilização de magnetita como material adsorvente dos metais Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} , em solução. 2000. 176 f. Tese de Doutorado: USP, São Paulo, 2000.

PAGANINI, P. P.; Síntese e caracterização de trocadores iônicos inorgânicos a base de óxidos mistos estanho-titânio para utilização na recuperação de cádmio e níquel e estudos fotoluminescentes. 2007. 150 f. Dissertação de Mestrado. USP: São Paulo, 2007.

PARDO, M. T.; Sorption of lead, copper, zinc, and cadmium by soils: effect of nitrioloacetic acid on metal retention. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, v. 31, n. 1-2, p. 31-40, 2000.

PARIDA, S. K.; DASH, S.; PATEL, S.; MISHRA, B. K.; Adsorption of organic molecules on silica surface. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 121, n. 1-3, p. 77-110, 2006.

PAVASANT, P.; APIRATIKUL, R.; SUNGKHUM, V.; P.; SUTHIPARINYANONT, P.; WATTANACHIRA, S.; MARHABA, T. F.; Biosorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , and Zn^{2+} using dried marine green macroalga *caulerpa lentillifera*. *Bioresource Technology*, v. 97, n. 18, p. 2321-2329, 2006.

PEREIRA, E.; OLIVEIRA, L. C. A.; VALLONE, A.; SAPAG, K.; PEREIRA, M.; Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de FeCl_3 como agente ativante. *Química Nova*, v. 31, n. 6, p. 1296-1300, 2008.

PEREIRA, F. A. V.; impregnação de carvão ativado para remoção de enxofre do óleo diesel por adsorção. 166 f. 2011. Dissertação de mestrado. UFPR: Curitiba, 2011.

PEREIRA, P. H. F.; SILVA, M. L. C. P.; Estudo da adsorção de surfactante catiônico em uma matriz inorgânica preparada via óxido de nióbio. *Cerâmica*, v. 55, n. 335, p. 312-317, 2009.

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N.; SILVA, M. L. N.; OLIVEIRA, L. R.; LIMA, J. M.; Teor total e capacidade máxima de adsorção de chumbo em Latossolos brasileiros. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 25, p. 279-288, 2001.

RAMOS, P. H., GUERREIRO, M. C., RESENDE, E. C., GONÇALVES, M. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café. *Química Nova*, v. 32, n. 5, p. 1139-1143, 2009.

RENDON, J. L.; SERNA, C. J.; IR spectra of powder hematite. Effect of particle size and shape: *Clay Minerals*, v. 16, n. 4, p. 375-381, 1981.

ROCHA, W. D.; Adsorção de cobre por carvões ativados de endocarpo de noz de macadâmia e de semente de goiaba. *Revista Escola de Minas*, v. 59, n. 4, p. 409-414, 2006.

RODRIGUES, L. A.; SILVA, M. L. C. P.; An investigation of phosphate adsorption from aqueous solution onto hydrous niobium oxide prepared by coprecipitation method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 334, n. 1-3, p. 191-196, 2009.

RODRIGUEZ, R. F.; MOLINA, S. M.; GONZALEZ, M. T.; The use of steam and CO₂ as activating agents in the preparation of activated carbons. *Carbon*, v. 33, n. 1, p. 15-23, 1995.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K.; Adsorption by Powders & Porous Solids: Principles, Methodology and Applications. Academic Press: London, K, San Diego, CA, 1999, 467 p.

SAIKIA, K. B.; BORUAH, R. K.; GOGOI, P. K.; FT-IR and XRD analysis of coal from Makum coalfield of Assam. *Journal of Earth System Science*, v. 116, n. 6, p. 575-579, 2007.

SANTOS, E. G.; ALSINA, O. L. S.; SILVA, F. L. H.; Desempenho de biomassas na adsorção de hidrocarbonetos leves em efluentes aquosos. *Química Nova*, v. 30, n. 2, p. 327-331, 2007.

SCREMIN, A. L. T.; Estudo energético e físico-químico do carvão vegetal de *Eucalyptus dunnii* Maide. 2012. 90 f. Dissertação de Mestrado. UNICENTRO: Curitiba, 2012.

SHIE, J. L.; CHANG, C. Y.; LIN, J. P.; WU, C. H.; LEE, D. J.; Resources recovery of oil sludge by pyrolysis: kinetics study. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 75, n. 6, p. 443-450, 2000.

SOARES, M. R.; Coeficiente de distribuição (Kd) de metais pesados em solos do Estado de São Paulo. 2004. 202 f. Tese de Doutorado. USP: Piracicaba, 2004.

SOKOLOVIC, J. M.; STANOJLOVIC, R. D.; MARKOVIC, Z. S.; Activation of oxidized surface of anthracite waste coal by attrition. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, v. 48, n. 1, p. 5-18, 2012.

SPARK, K. M.; JOHNSON, B. B.; WELLS, J. D.; Characterizing heavy-metal adsorption on oxides and oxyhydroxides. *European Journal of Soil Science*, v. 46, n. 4, p. 621-631, 1995.

STAVROPOULOS, G. G.; ZABANIOTOU, A. A.; Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 82, n. 1-2, p. 79-85, 2005.

TAGLIAFERRO, G. V.; PEREIRA, P. H. F.; RODRIGUES, L. Á.; SILVA, M. L.C. P.; Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. *Química Nova*, v. 34, n. 1, p. 101-105, 2011.

TCHOBANOGLIOUS, G.; Design of facilities for physical chemical treatment of wastewater - Chapter 9. In: *Wastewater engineering - treatment, disposal and reuse*. 3^a. ed., 1991, p. 316-357.

TORRES FILHO, A; Viabilidade técnica e ambiental da utilização de resíduos de madeira para a produção de um combustível alternativo. 2005. 104 f. Dissertação de Mestrado. UFMG: Belo Horizonte 2005.

TRISTÃO, J. C.; Materiais nanoestruturados magnéticos à base de ferro recobertos por carbono: síntese, caracterização e aplicações. 2010. 149 f. Tese de Doutorado. UFMG: Belo Horizonte, 2010.

VASCONCELOS, H. L.; Equilíbrio de adsorção de íons metálicos em solução aquosa por quitosanas modificadas com corantes reativos (RA 2 e RL 16) e agente complexante (H2FMBME). 145 f. 2008. Tese de Doutorado. UFSC: Florianópolis, 2008.

VASQUES, A. R.; Caracterização e aplicação de adsorvente para remoção de corantes de efluentes têxteis em batelada e colunas de leito fixo. 153 f. 2008. Dissertação de Mestrado. UFSC: Santa Catarina, 2008.

VEGLIO, F.; ESPOSITO, A.; REVERBERI, A. P.; Standardisation of heavy metal biosorption tests: equilibrium and modelling study. *Process Biochemistry*, v. 38, n. 6, p. 953-961, 2003.

WECHSLER, B. A.; LINDSLEY, D. H.; PREWITT, C.T.; Crystal structure and cation distribution in titanomagnetites ($\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$). *American Mineralogist*, v. 69, p. 754-770, 1984.

WILBURN, D. R.; BASSETT, W. A.; Hydrostatic compression of iron and related compounds: an overview. *American Mineralogist*, v. 63, p. 591-596, 1978.

WULFSBERG, G. *Inorganic chemistry*. Sausalito: University Science Books, 2000.

YU, Q. M.; MATHEICKAL, J.T.; YIN, P. H.; KAEWSARN, P.; Heavy metal uptake capacities of common marine macro algal biomass. *Water Research*, v. 33, n. 6, p. 1534-1537, 1999.

ZHANG, Q. L.; GAO, N. Y.; LIN, Y. C.; XU, B.; LE, L. S.; Removal of arsenic (V) from aqueous solutions using iron-oxide-coated modified activated carbon. *Water Environment Research*, v. 79, n. 8, p. 931-936, 2007.