

UNIVERSIDADE METODISTA DE PIRACICABA
FACULDADE DE ENGENHARIA ARQUITETURA E URBANISMO
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PRODUÇÃO

**PRODUÇÃO LIMPA: REMOÇÃO DE BENZENO E METAIS PESADOS
DA ÁGUA POR MEIO DE MATERIAIS ADSORVENTES**

JOSÉ ARMANDO ESPINOSA MARTINEZ

ORIENTADOR: PROF. DR. APARECIDO DOS REIS COUTINHO

SANTA BÁRBARA D'OESTE

2015

UNIVERSIDADE METODISTA DE PIRACICABA
FACULDADE DE ENGENHARIA ARQUITETURA E URBANISMO
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PRODUÇÃO

**PRODUÇÃO LIMPA: REMOÇÃO DE BENZENO E METAIS PESADOS
DA ÁGUA POR MEIO DE MATERIAIS ADSORVENTES**

JOSÉ ARMANDO ESPINOSA MARTINEZ

ORIENTADOR: PROF. DR. APARECIDO DOS REIS COUTINHO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, da Faculdade de Engenharia Arquitetura e Urbanismo, da Universidade Metodista de Piracicaba – UNIMEP, como requisito para obtenção do Título de Mestre em Engenharia de Produção.

SANTA BÁRBARA D'OESTE

2015

**PRODUÇÃO LIMPA: REMOÇÃO DE BENZENO E METAIS PESADOS
DA ÁGUA POR MEIO DE MATERIAIS ADSORVENTES**

JOSÉ ARMANDO ESPINOSA MARTINEZ

**Dissertação de Mestrado defendida e aprovada, 20 fevereiro de 2015 pela
Banca Examinadora constituída pelos Professores:**

**Prof. Dr. Aparecido Dos Reis Coutinho
(PPGEP-UNIMEP)**

**Prof. Dr. André Luiz Helleno
(PPGEP-UNIMEP)**

**Prof. Dr. Antônio Carlos Luz Lisboa
(FEQ-UNICAMP)**

AGRADECIMENTOS

- Aos meus filhos Aris Espinosa Padrón e Ariel Espinosa Padrón pelo apoio, durante a realização deste trabalho, mesmo na saudade pela ausência;
- A Roxana Maria Martinez Orrego por fazer com que eu continuasse a minha vida acadêmica;
- Aos professores da UNIMEP: Prof. Dr. Aparecido dos Reis Coutinho e Prof. Dr. André Luís Helleno por acreditarem em mim e oferecerem a oportunidade de realizar este trabalho;
- Aos professores, colaboradores e colegas de pós-graduação que fizeram parte deste trabalho, em especial, pelo ensino recebido e os momentos compartilhados;
- À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro na forma de bolsa de mestrado;
- A todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho; em especial ao Prof. Dr. Juan Alfredo Guevara Carrió, à técnica de laboratório de materiais Maria Liuba Lucianencov Crespo e ao Engenheiro Marcos Vinícios Surmani Martins da Universidade Presbiteriana Mackenzie, pela colaboração nos ensaios de adsorção atômica, RX e de adsorção de metais pesados. Ao professor do Instituto Federal de Educação Marcos José Barros pelas análises de fluorescência de RX;

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE QUADROS E TABELAS.....	VIII
LISTA DE SIGLAS	IX
RESUMO	XI
ABSTRACT	XII
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 IMPORTÂNCIA DO TRABALHO	5
1.2 OBJETIVOS.....	6
1.3 JUSTIFICATIVAS DO TRABALHO	6
1.4 ESTRUTURA DO TRABALHO	7
2. REFERENCIAL TEÓRICO	8
2.1 PRODUÇÃO LIMPA (PL)	8
2.2 CONTAMINAÇÃO E DESCONTAMINAÇÃO DA ÁGUA.....	10
2.3 OS MATERIAIS ATIVADOS	14
2.4 OS RESÍDUOS SÓLIDOS AGROINDUSTRIAIS.....	17
2.4.1 RESÍDUOS SÓLIDOS DA PRODUÇÃO DE CASCA DE MACADÂMIA	18
2.4.2 RESÍDUOS SÓLIDOS DA PRODUÇÃO CANA DE AÇÚCAR (BAGAÇO).....	18
2.4.3 RESÍDUOS SÓLIDOS DA PRODUÇÃO DE AZEITONAS (RPA)	19
2.5 A ARGILA BENTONITA.....	21
2.6 CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA POROSA DOS MATERIAIS ADSORVENTES ...	25
2.6.1 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	25
2.6.2 MODELO DE LANGMUIR	27
2.6.3 MODELO BET	28
2.6.4 MODELO GAB	29
2.6.5 MODELOS RESTRINGIDOS.....	31
2.6.6 MODELO T-PLOT.....	31
2.6.7 MODELO BJH (BARRETT, JOYNER E HALENDA)	32
2.6.8 MODELO DA TEORIA FUNCIONAL DE DENSIDADE E SIMULAÇÃO DE MONTE CARLO	33
2.6.9 OUTROS MODELOS SOBRE ADSORÇÃO E CINÉTICA DA ADSORÇÃO.....	33
3. MATERIAIS E MÉTODOS	38

3.1	PREPARAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA DERIVADA DE RESÍDUO SÓLIDO DE AZEITONA	39
3.2	PREPARAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA DE ORIGEM CERÂMICA.....	40
3.3	PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES	40
3.4	MONTAGEM DO SISTEMA EXPERIMENTAL	41
3.5	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	42
3.6	ENSAIOS DE REMOÇÃO DE BENZENO	43
3.7	ENSAIOS DE REMOÇÃO DE METAIS PESADOS.....	45
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
4.1	PROPRIEDADES FÍSICAS MACROSCÓPICAS.....	46
4.1.1	ANÁLISE IMEDIATA (AI).....	46
4.1.2	GRAU DE <i>BURN OFF</i> E RENDIMENTO	47
4.1.3	DENSIDADE APARENTE (D_{AP}) E DENSIDADE REAL (D_R).....	48
4.1.4	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	49
4.2	PROPRIEDADES FÍSICAS MICROSCÓPICAS.....	51
4.2.1	ANÁLISES DAS ISOTERMAS	51
4.2.2	ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA, VOLUME DE POROS E A DISTRIBUIÇÃO DE DIÂMETRO DE POROS.....	54
4.2.3	RESULTADOS DO CÁLCULO PELO MODELO BET-SCATCHARD E GAB	56
4.3	RESULTADOS DA ANÁLISE DE RX E DE FLUORESCÊNCIA DE RX	59
4.3.1	ANÁLISE POR DRX.....	59
4.3.2	ANÁLISE POR FLUORESCÊNCIA DE RX.....	61
4.4	RESULTADOS DOS ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE BENZENO	65
4.4.1	ENSAIO DE REMOÇÃO EM PROCESSO DE BATELADA EM LEITO FIXO.....	65
4.4.2	ENSAIO DE REMOÇÃO EM TEMPOS DE 24 A 72 HORAS EM LEITO FIXO.	66
4.4.3	ENSAIO DE REMOÇÃO DO BENZENO EM ÁGUAS RESIDUAIS DE LEITO FIXO.....	67
4.5	RESULTADOS DOS ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS	68
5.	CONCLUSÕES.....	70
9.1	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	71
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72
7.	ANEXOS	81

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. ESTRUTURA DOS POROS DE CA	17
FIGURA 2. ESTRUTURA CRISTALINA DA BENTONITA.	23
FIGURA 3. A) CLASSIFICAÇÃO DOS TIPOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO. E B) CLASSIFICAÇÃO DA HISTERESE DAS ISOTERMAS, SEGUNDO A IUPAC.....	25
FIGURA 4. REPRESENTAÇÕES DAS CONDIÇÕES DOS MODELOS DAS ISOTERMAS.....	30
FIGURA 5. ETAPAS DA PESQUISA	39
FIGURA 6. MÉTODO DE AQUECIMENTO DAS AMOSTRAS	40
FIGURA 7. DESENHO ESQUEMÁTICO DO SISTEMA EXPERIMENTAL.....	41
FIGURA 8. ABSORÇÃO DE BENZENO DILUÍDO EM ÁGUA, EM PROCESSO DE BATELADA EM LEITO FIXO.....	43
FIGURA 9. CURVAS DE ABSORÇÃO DE BENZENO DILUÍDO EM ÁGUA.	44
FIGURA 10. CURVAS TGA E DTG DA AMOSTRA DE RPA.....	50
FIGURA 11. CURVAS TGA E DTG DA AMOSTRA DE BENTONITA.....	51
FIGURA 12. ISOTERMAS DAS AMOSTRAS, CA 1,2,3,4 E COA 1,2,3,4 E 5	52
FIGURA 13. ISOTERMAS DAS AMOSTRAS, COB 1,2 ,3 E COM 1,2,3	52
FIGURA 14. DISTRIBUIÇÃO DE POROS PELO MODELO DFT: A) AMOSTRAS CA, B) AMOSTRAS COA E C) AMOSTRAS COM E COB.....	55
FIGURA 15. DISTRIBUIÇÃO DE C PARA CADA AMOSTRA PELO O MODELO BET_SCARTCHARD: A) CA; B) COA; C) COB E D) COM.....	57
FIGURA 16. AJUSTE DAS ISOTERMAS PELOS MODELOS GAB, BET E SCARTCHARD.	58
FIGURA 17. VARREDURA DE DRX DAS AMOSTRAS A) CA2, CA3, COA4 B) COA1, COM2, COB2.....	59
FIGURA 18. FLUORESCÊNCIA DE RX DA AMOSTRA COA6 E COA5	62
FIGURA 19. FLUORESCÊNCIA DE RX DA AMOSTRA COM2 E COM2	63
FIGURA 20. FLUORESCÊNCIA DE RX DA AMOSTRA BENTONITA	64
FIGURA 21. ABSORÇÃO DE BENZENO DAS AGUAS CONTAMINADAS.	68

LISTA DE QUADROS E TABELAS

QUADRO 1 EXEMPLOS DE APLICAÇÕES DE ALGUNS METAIS COM MAIOR PARTICIPAÇÃO NO MERCADO CONSUMIDOR	2
QUADRO 2 CLASSIFICAÇÃO DAS ARGILAS COM BASE EM SUAS PROPRIEDADES E APLICAÇÕES	22
QUADRO 3 CARACTERÍSTICAS DOS TIPOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.	26
QUADRO 4 NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS.....	41
QUADRO 5 CONDIÇÕES PARA ANÁLISES POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA.....	45
QUADRO 6 CLASSIFICAÇÃO DOS PADRÕES DE ÁGUA DOCE – LIMITES PERMITIDOS	82
TABELA 1 CONDIÇÕES DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS CA A PARTIR DE ORU	39
TABELA 2 CONTEÚDO DE VOLÁTEIS, CARBONO FIXO E CINZAS DAS AMOSTRAS	47
TABELA 3 RESULTADOS DOS ENSAIOS DE PIRÓLISE/ATIVAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	48
TABELA 4 DENSIDADE APARENTE E DENSIDADE REAL DAS AMOSTRAS.....	49
TABELA 5 ANALISE BET DAS AMOSTRAS.....	53
TABELA 6 VARIÁVEIS CALCULADAS PELO MÉTODO BET-SCATCHARD.....	56
TABELA 7 VARIÁVEIS CALCULADAS PELO MÉTODO BET, BET-SCATCHARD, E GAB	58
TABELA 8 RESULTADOS OBTIDOS PELA VARREDURA DE DRX.....	60
TABELA 9 RESULTADOS OBTIDOS POR FLUORESCÊNCIA.....	65
TABELA 10 RESULTADOS DA ADSORÇÃO DE BENZENO EM BATELADA.	66
TABELA 11 RESULTADOS DA ADSORÇÃO DE BENZENO FORMA DESCONTINUA (LEITO FIXO) .	67
TABELA 12 RESULTADOS DA ADSORÇÃO DE BENZENO ÁGUAS RESIDUAIS (LEITO FIXO)	67
TABELA 13 CONTEÚDO DE CU, PB, E NI ADSORVIDO PELOS COMPÓSITOS.....	69

LISTA DE SIGLAS

AI	Análise imediata
CA	Carvão ativado
CAZ	Caroço de azeitona
CO	Material compósito
CMC	Carboximetilcelulose
EAA	Espectrofotômetro de absorção atômica
LMC	Laboratório de Materiais Carbonosos
ORU	Orujo
PNUMA	Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente
RPA	Resíduos da produção de óleo de oliva e azeitonas
RSA	Resíduos sólidos da produção agrícola (azeitona, macadâmia, cana)
RC	Rede cristalina
S	Enxofre
STP	<i>Standard Temperature Pressure</i>
TGA	Análise termogravimétrica
DTG	Derivada termogravimétrica
μ_o	Potencial químico da molécula do gás à adsorver
μ_s	Potencial químico do centro ativo
μ_{so}	Potencial químico do centro ativo ocupado pela molécula do gás
A_{ad}	Área de seção transversal de uma molécula de adsorbato
a_M	Área de projeção molecular
a_s	Área da superfície
C	Constante de adsorção (BET)
f	Constante de adsorção (GAB)
f_o	Coeficiente de acomodação entrópica
K	Constante ideal dos gases
K_D	Constante de adsorção (dinâmica)
K_m	Constante de adsorção de Langmuir
L_{am}	Número de Avogadro
m_{ads}	Massa do volume adsorvido
m_m	Massa do substrato

M_v	Volume ocupado por 1 mol da molécula de adsorbato
n	Expoente ou ordem da equação
n_{abs}	Número de partículas adsorvidas ou volume adsorvido
n_s	Número de partículas adsorvidas primeira camada
θ_{BET}	Fração coberta da monocamada
p	Pressão total
p_o	Pressão parcial de vapor
PVA	Polivinil álcool
q_1	Calor de adsorção da primeira monocamada
Q_{ADS}	Quantidade adsorvida pelo CA
Q_c	Quantidade adsorvida de saturação
q_l	Calor de adsorção da camada I (líquido puro)
q_n	Calor de adsorção de n camadas
q_t	Quantidade adsorvida na superfície do solvente no tempo t
r	Raio do poro
S	Área de superfície específica
T	Temperatura do equilíbrio termodinâmico do fenômeno
t	Espessura da monocamada
V_a	Volume adsorvido
V_m	Volume da monocamada
V_M	Volume molar líquido da monocamada
v_m	Volume de gás adsorvido primeira monocamada coberta
x	Pressão relativa
X_s	Fração molar dos sítios não ocupados
X_{s0}	Fração molar dos sítios ocupados
α_1 e α_2	Coefficientes de condensação das monocamadas
γ	Tensão superficial do líquido
Θ_{BET}	Fração coberta da monocamada
N_1 e N_2	Frequência de oscilação das moléculas das monocamadas

RESUMO

O Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA) realiza grandes esforços em busca da conservação do meio ambiente em prol da sustentabilidade, o que é um dos problemas mais complexos a ser resolvido em muitas partes do mundo. Nesse contexto, encontra-se a contaminação das águas e do solo por hidrocarbonetos, metais pesados e outros contaminantes que pode ser proveniente de diferentes atividades industriais que ocorrem principalmente nas grandes cidades. O presente trabalho visa à preparação de materiais ativados oriundos dos resíduos sólidos da produção agroindustrial e da argila bentonita, os quais foram convertidos em materiais adsorventes por meio de ativação física em atmosfera oxidante. Os materiais ativados produzidos, incluindo os carvões ativados e os compósitos ativados, foram caracterizados por meio da determinação sistemática da porosidade, distribuição e tamanhos de poros e determinação da área superficial específica. Os materiais foram aplicados em processos de remoção de poluentes da água, especialmente o benzeno, oriundo da contaminação por gasolina. Também foram realizados ensaios de remoção de metais pesados como o cobre, o chumbo e o níquel. Os compósitos foram os que apresentaram maior mesoporosidade, maior rendimento e maior capacidade de remoção dos contaminantes de forma geral.

Palavras-chave: Produção limpa, adsorção, carvão ativado, compósitos, contaminantes ambiental, meio ambiente.

ABSTRACT

The United Nations Programme for Environment (UNEP) performs great efforts aiming environmental conservation and sustainability, which is one of the most complex problems to be solved in many parts of the world, involving different kind of issues such as water contamination. Contamination of soil and water by hydrocarbons, heavy metals and other contaminants can originate from different economic activities that occur mainly in big cities. The present work aims the preparation of activated materials from solid residues of agro-industrial and bentonite clay, which are converted to adsorbent materials including activated carbons and activated composites by means of physical activation in an oxidizing atmosphere. The activated materials produced were characterized by systematically determining the porosity and pore size distribution, and especially by the determination of specific surface area. The materials produced were applied in process of removing water pollutants, especially benzene, originating from water contamination by gasoline and diesel. Tests removing heavy metals have also been made to adsorb copper, lead and nickel. The composites, where the ones presented, present a higher mesoporosity and a greater capacity for contaminant removal.

Keywords: adsorption, clean production, activated carbon, composites, environmental contaminants, environment.

1. INTRODUÇÃO

A área terrestre é coberta por 70,8% de água, mas apenas 2,5% de toda essa água é adequada para consumo. Desse total, a maioria está em geleiras inacessíveis, sendo utilizáveis 0,5% dessa água localizada no subterrâneo ou superfície. O consumo de água doce no planeta pode ser dividido em três grandes esferas: industrial (69%), consumo doméstico (23%) e humano (8%) (AMBIENTUM, 2006).

Por outro lado, a contaminação do solo e das águas por hidrocarbonetos, metais pesados e outros contaminantes, pode ser proveniente de diferentes atividades industriais que ocorrem nas grandes cidades. Estes resíduos atingem o solo e são retidos ou complexados por meio de partículas coloidais. Além disso, podem atingir águas subterrâneas, em função do perfil de mobilidade, especialmente em solos com texturas porosas provenientes das atividades agrícolas, industriais, etc.

Segundo Silvera (2010), uma das diversas definições de poluição pode ser apresentada como:

“Poluição é a alteração das características físicas, químicas ou biológicas do ambiente, de forma tal que constituam um risco inaceitável para a saúde humana ou para os ecossistemas”.

O mesmo autor define que, devido aos processos de formação natural da superfície da terra, os materiais são encontrados em concentrações específicas e qualquer alteração destas concentrações faz com que estas sejam consideradas contaminantes. Por exemplo, o Quadro 1 propõe as possíveis causas do uso dos metais, que podem ser convertidos em contaminantes.

Quadro 1: Exemplos de aplicações de alguns metais com maior participação no mercado consumidor

Composto	Uso
Prata(Ag)	Fotografia, condutores elétricos, soldagem, galvanoplastia, Baterias, catalisadores;
Alumínio(Al)	Construção, transporte, embalagens, indústrias (elétricas, automobilística, aeronáutica, etc.), farmacêutica e outras;
Arsênico (Ar)	Médico, veterinário, ligas, pirotecnia, esmaltes, inseticidas, pigmentos, tintas, produtos eletrônicos, corantes;
Cádmio (Cd)	Galvanoplastia, pigmentos, baterias, ligas;
Cobalto (Co)	Ligas, pigmentos, lacas, vernizes, galvanização;
Cromo (Cr)	Metalurgia, materiais refratários, galvanoplastia, couro, tintas, preservação de madeira, indústria química;
Cobre (Cu)	Elétrico, automóveis, construção, encanamento, bronze, preservação da madeira;
Ferro (Fe)	Indústrias de ferro e aço, construção;
Mercúrio (Hg)	Produção de cloro, soda cáustica, inseticidas, indústria farmacêutica, metalurgia, odontologia, polímeros;
Manganês(Mn)	Metalurgia, baterias, produtos químicos, cerâmica;
Molibdênio (Mo)	Metalurgia, catalisadores, fabricação de vidro;
Níquel (Ni)	Metalurgia, baterias, equipamentos de energia solar, galvanoplastia, catalisador, produção de óleo combustível;
Chumbo (Pb)	Baterias, gasolina, pigmentos, munição, solda, pintura, indústria automotiva;
Antimônio (Sb)	Plásticos, cerâmicas, vidro, pigmentos, produtos químicos;
Vanádio (V)	Metalurgia, catalisador, pigmentos;
Zinco (Zn)	Ligas, bronze e latão, galvanoplastia, baterias, tintas, Produtos agrícolas, cosméticos e medicinais.

Fonte: adaptado de SILVERA (2010)

Por outro lado, Oliveira e Cury (2002) destacam que:

“O câncer de pulmão corresponde a 12,8 % dos casos de câncer em todo mundo e, 17,8% das mortes de câncer. Dentre os diversos fatores de risco para o câncer de pulmão, encontra-se principalmente o hábito de fumar e de outros fatores resultantes da poluição ambiental, causada por elementos químicos, como: radônio, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, níquel, cromo, arsênico, asbestos, éteres cloro-metilenos”.

Neste contexto, destaca-se o benzeno como um dos poluentes mais mortíferos, que é um produto obtido a partir da produção de combustíveis e outros tipos de derivados do petróleo. O benzeno pode ser encontrado na composição de inúmeros produtos químicos, como alguns óleos lubrificantes, em combustíveis (gasolina, diesel, nafta, etc.), em óleos provenientes do processamento de carvão mineral, entre outros. Em função de suas características, o benzeno é um dos contaminantes mais difíceis de ser processado, devido a sua alta volatilidade e sua capacidade de diluição em água. Segundo Silveira (2010) a concentração do benzeno presente no petróleo cru apresenta teor da ordem de $0,4 \text{ g.L}^{-1}$.

A legislação brasileira, segundo a Secretaria de Obras Públicas, estabelece os limites de tolerância com relação aos teores de metais e produtos orgânicos que podem estar presentes na água (ANEXO A). Parte dessa legislação tem relação com alguns metais pesados e com o benzeno (AMBIENTE-CONAMA, 2005), que destaca as condições que deve ter as águas para se considerar potável ou doce, como por exemplo, o teor de benzeno deve ser menor que $0,005 \text{ mg.L}^{-1}$.

Apesar dos regulamentos que são promulgados por meio das legislações (federal, estadual e municipal), as quantidades de contaminantes que são jogados nas águas são cada vez mais desconhecidas, em função das condições precárias da legislação ambiental. Segundo a *Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades* (2013), existem mais de 6000 contaminantes nas águas do planeta, de modo que qualquer esforço no sentido

de proporcionar uma redução nas emissões dos elementos contaminantes é de suma importância para a conservação do meio ambiente e a saúde humana.

Existem muitas pesquisas sobre o uso de procedimentos e de materiais para descontaminação do meio ambiente, com destaque para a remoção do benzeno e dos metais pesados presentes nas águas. Por exemplo, destaca-se o desenvolvimento de diferentes tipos de materiais carbonosos ativados (BANDEIRA, 2007; OLIVEIRA, 2008; RODRIGUEZ, 2011). Rodriguez (2011) utilizou cascas de coco pirolisadas a 450 e 750 °C, obtendo para uma diluição de 500 mg.L⁻¹ e um pH entre 1-7, adsorção de até 30 mg.g⁻¹ de Ni para o maior pH e 22 mg.g⁻¹ de Cd. Ainda nesse trabalho afirma que:

“A ingestão de Níquel provoca gastroenterite grave e paralisia. O contato contínuo com a pele ou inalação de vapores carbonilo causa irritação local, pneumoconiose asma, bem como a ação de sensibilização. Também desencadeia doenças sistêmicas induzidas erythrocytosis, retardo de crescimento, hiperglicemia e doenças degenerativas do coração, cérebro, pulmões, fígado e rins. O níquel é encontrado entre metais que bloqueiam a transportação de cálcio nas células”.

Outro trabalho estuda a preparação de materiais compósitos a base de argilas para tratamento de águas residuais (ANDRADE e COVELO, 2005), obtendo para um teor em água de Cu de 2,89 mg.L⁻¹, Pb de 1,28 mg.L⁻¹ e Ni de 0,69 mg.L⁻¹ adsorção de 0,32 mmol.g⁻¹, 0,05 mmol.g⁻¹ e 0,02 mmol.g⁻¹ respectivamente, para áreas superficiais específicas de 700 a 800 m².g⁻¹, todos com a finalidade de remover metais pesados e substâncias das águas.

Neste contexto, a presente pesquisa teve como objetivo contribuir com a questão ambiental, no segmento de produção limpa, por meio do desenvolvimento de materiais adsorventes à base de carvões ativados e de materiais cerâmicos, na forma de compósitos, para aplicação em processos de remoção de contaminantes da água.

1.1 IMPORTÂNCIA DO TRABALHO

O presente trabalho tem como objetivo usar os conceitos de “produção limpa”, no sentido de produzir materiais adsorventes para serem aplicados em processos de remoção de contaminantes da água, de modo que as principais contribuições são:

- Com relação ao meio ambiente, voltada ao segmento da “produção limpa”, por meio da descontaminação da água, para a conservação do meio ambiente;
- Com relação à ciência dos materiais, por meio da produção de materiais compósitos, à base de materiais carbonosos e cerâmicos, com propriedades adsorventes;
- Produção de materiais carbonosos ativados a partir de resíduos sólidos da indústria agrícola;
- Produção de materiais compósitos adsorventes a partir de materiais cerâmicos à base de bentonita, disponível no mercado nacional;
- Aplicação dos materiais adsorventes na remoção de contaminantes da água, como o benzeno e metais pesados (cobre, chumbo e níquel).
- Com relação a engenharia da produção, agregando valor aos resíduos sólidos, propor novos materiais para a descontaminação na indústria e ao desenvolvimento da sustentabilidade.

1.2 OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo geral a produção de materiais adsorventes, por meio do uso de matérias primas derivadas de resíduos agroindustriais e cerâmica, para serem empregados em processos de remoção de poluentes da água. Além disso, destacam os seguintes objetivos específicos:

- Utilização de resíduos sólidos provenientes da industrialização agrícola, para produção de materiais carbonosos ativados e compósitos adsorventes, gerando valor a estes resíduos;
- Utilização de bentonita, como matéria prima cerâmica, na composição dos materiais compósitos adsorventes;
- Caracterização da estrutura porosa dos materiais adsorventes produzidos, por meio de técnicas macroscópicas e microscópicas;
- Avaliação da capacidade de remoção de poluentes da água, especialmente benzeno e metais pesados, por meio do uso dos materiais adsorventes produzidos.

1.3 JUSTIFICATIVAS DO TRABALHO

A contaminação das águas por produtos oriundos dos diversos segmentos industriais, como se observa no Quadro 1, por meio de metais pesados e hidrocarbonetos, atingem o esgoto, o subsolo, os rios e lagos e causam inúmeros danos ao meio ambiente e aos seres vivos. Com isto surge a necessidade de desenvolver novos elementos filtrantes e adsorventes, para a remoção destes contaminantes. A maioria dos materiais adsorventes pode ser tanto de origem orgânica, como os resíduos da produção agrícola ou de origem mineral. Assim é possível gerar valor agregado para os resíduos sólidos agroindustriais e minerais e, ao mesmo tempo, contribuir para as questões relativas à Produção Limpa, por meio da remoção de contaminantes da água.

Também, uma opção não encontrada na literatura pode ser o desenvolvimento de materiais adsorventes, na forma de materiais compósitos formados pela mistura entre materiais de origem de biomassa da indústria agrícola e cerâmica, com a finalidade de atuar na remoção de contaminantes da água, de modo a contribuir com o desenvolvimento sustentável deste setor industrial, assim como com a conservação do meio ambiente.

1.4 ESTRUTURA DO TRABALHO

O texto desta dissertação está estruturado em sete capítulos, cujos conteúdos são descritos resumidamente a seguir:

Capítulo 1: consiste de um texto introdutório que apresenta a contextualização, o problema a ser estudado e sua importância, assim como define os objetivos gerais e específicos a serem cumpridos.

Capítulo 2: apresenta o referencial teórico, por meio da descrição dos conceitos básicos nas áreas: ambiental (contaminação da água); de materiais (preparação de materiais ativados e a caracterização da estrutura porosa).

Capítulo 3: apresenta a abordagem metodológica, com a descrição dos materiais e métodos utilizados para a produção dos materiais adsorventes, assim como dos processos de remoção dos contaminantes da água.

Capítulo 4: apresenta os resultados assim como as discussões pertinentes às propriedades e aplicações dos materiais adsorventes produzidos.

Capítulo 5: apresenta as conclusões.

Capítulo 6: apresenta as referências bibliográficas que foram tomadas como base para elaboração do referencial.

Por último, são apresentados os Anexos.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

Neste capítulo é apresentado o referencial teórico, por meio da descrição dos conceitos básicos nas áreas: ambiental (contaminação da água por hidrocarbonetos e metais pesados, assim como o uso de materiais adsorventes para a remoção destes contaminantes); de materiais (preparação de materiais carbonosos ativados, preparação de materiais compósitos ativados, caracterização da estrutura porosa dos materiais produzidos).

2.1 PRODUÇÃO LIMPA (PL)

A partir da década de 1990, foram desenvolvidas pesquisas, assim como um conjunto de medidas, programas e normas, voltados à conservação do meio ambiente. Por exemplo, pode ser destacado o “Programa das Nações Unidas para o meio ambiente” com a participação direta da Organização das Nações Unidas para o Desenvolvimento Industrial. O programa teve como contribuição a elaboração e promulgação de normas técnicas, como as normas da série ISO-14000, com foco para as questões relativas aos sistemas de gestão ambiental, a rotulagem ambiental, auditoria, gestão e avaliação do desempenho ambiental, avaliação do ciclo de vida de produtos, definições e procedimentos para a introdução de elementos ambientais, normas de produtos etc. (SILVA e SILVA,1998).

Da mesma forma, o PNUMA define Consumo Sustentável como:

“O uso de bens de serviços que atendam às necessidades básicas proporcionando uma melhor qualidade de vida, em quanto minimizamos os materiais tóxicos a geração de resíduos e a emissão de poluentes durante todo ciclo de vida do produto ou do serviço, de modo que não se coloque em risco as necessidades das futuras gerações” (SILVA e SILVA, 1998).

Por outro lado, destaca-se a ferramenta denominada Produção Limpa (PL), que é definida como uma estratégia integrada e contínua de prevenção

aplicada a processos, produtos e serviços, a fim de obter um uso eficiente dos recursos, levando a uma melhoria no desempenho ambiental, minimizando o desperdício e os riscos para a saúde e o meio ambiente (BRAGA *et al.* 2004).

Outros conceitos semelhantes de produção limpa incluem a minimização de resíduos, prevenção da poluição na fonte, eco-eficiência e a produção verde. A chave para estes conceitos é fazer com que as empresas sejam mais eficientes e menos poluentes. Em outras palavras, devem-se estabelecer controles de energia, matérias primas e de água na produção, evitando os desperdícios, poluentes e as contaminações. Isso é possível quando se modificam os processos que geram estes desperdícios e contaminantes (GOUVEIA, 2012).

Assim, no sentido de contribuir com a PL, são desenvolvidos filtros de diversos tipos para a remoção de materiais contaminantes, que possibilitam gerar valor agregado a outros produtos ou resíduos, uma vez que muitos desses filtros são compostos de resíduos da produção agroindustrial. Consequentemente, também geram-se novas tecnologias, que otimizam o uso das matérias primas. Neste sentido, são utilizados métodos como, por exemplo, a análise do ciclo de vida e o balanço de massa para poder estabelecer os parâmetros e as medidas para manter o ecossistema (GOUVEIA, 2012).

Estas medidas e normas alcançaram maior envergadura a partir do evento denominado Cúpula da Terra, ou a Cúpula do Rio, realizada no Rio de Janeiro em junho de 1992. Nesse encontro foram estabelecidos alguns princípios universais que regem o desenvolvimento harmonioso dos países para manter a sustentabilidade do planeta. Nessa reunião, o conceito de "desenvolvimento sustentável" surgiu e foram levantadas por meio da "Declaração do Rio sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento", uma série de compromissos que os países devem programar para garantir o bem-estar da população atual sem comprometer as gerações futuras (BRAGA *et al.* 2004).

2.2 CONTAMINAÇÃO E DESCONTAMINAÇÃO DA ÁGUA

As águas superficiais e de subsolo podem ser contaminadas por diversas maneiras, dentre elas por meio de hidrocarbonetos (VASCONCELOS *et al.* 2014). Nas cidades, por exemplo, a contaminação do subsolo pode ocorrer nos postos de gasolina quando há a manipulação inadequada dos produtos utilizados.

“Apesar das diversas medidas de remediação existentes e do processo de monitoramento, ainda se tem poucas áreas de fato remediadas, as quais são classificadas como reabilitadas. No município de São Bernardo do Campo apenas 1,59% das áreas registradas é considerada reabilitada. No Estado de São Paulo estas áreas não ultrapassam 7%” (VASCONCELOS *et al.* 2014)

No caso dos hidrocarbonetos derivados de petróleo, a contaminação pode ocorrer a partir dos centros de extração do mesmo, da distribuição de combustíveis, desde o transporte até os postos de serviços. Outras contaminações podem ocorrer como resultado do derramamento de petróleo no mar, que podem causar sérios danos a todos os ecossistemas. Segundo Vasconcelos *et al.* (2014), no Brasil, as atividades das refinarias de petróleo e seus derivados vêm contribuindo para o processo de contaminação. O relatório da comissão mista para analisar o acidente na Petrobrás/Repar cita 33 acidentes ocorridos com derramamento de petróleo e seus derivados, no período de 1975 a 2001, somando milhões de litros que contaminaram solos, rios e mar. No ano de 2000, no mês de julho, ocorreu um acidente no litoral de Santa Catarina durante a transferência de petróleo do terminal São Francisco do Sul para a refinaria de Araucária, em que aproximadamente, quatro milhões de litros de petróleo foram derramados, atingindo os rios Birigui e Iguaçu. Após o evento, concentrações elevadas de benzeno, tolueno, etil-benzeno, xilenos e naftaleno foram detectados, provocando significativos danos à flora e fauna aquáticas e sérios riscos à população humana que ali residia (FREIRE *et al.* 2000).

Estudos feitos por Oliveira (2008) sobre gestão ambiental dos postos de gasolina do Brasil resultaram em indicações sobre a necessidade de uma

canaleta impermeável para contenção de eventuais vazamentos provenientes do transbordamento dos tanques dos veículos durante o abastecimento.

Pesquisas feitas por Meirer (2007), Müller *et al.* (2009) e Claudino (2013) mostram a existência de variedades do benzeno: (benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(a)antraceno, indeno(1,2,3-c,d)pireno e dibenzo(a,h)antraceno), como parte do grupo dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, prioritários em estudos ambientais, sendo alguns desses contaminantes descritos como precursores de ações mutagênicas e tumorais em sistemas biológicos, pelo que são considerados poluentes orgânicos com um alto nível de toxicidade.

Sisinno *et al.* (2003) realizaram uma avaliação da contaminação causada por hidrocarbonetos e seus derivados em seres humanos e observaram que todos estes compostos da família do benzeno são considerados pré-cancerosos e devem ser controlados, citando por exemplo que de 6 a 7 pessoas entre 100.000 indivíduos morrem de câncer em consequência do tempo de exposição a ambientes contaminados que apresentem concentrações médias em torno de $0,75 \text{ ng.m}^{-3}$ de benzo(a)pireno no ar. Isso pode representar uma estimativa em torno de 720 casos extra de câncer numa população exposta de aproximadamente 11.000.000 de pessoas.

Outras pesquisas foram desenvolvidas no sentido de promover a remoção dos hidrocarbonetos contidos nas águas. Por exemplo, Gonzalo (2002) realizou um estudo sobre os processos físicos que contribuem na coagulação-floculação, no sentido de realizar uma maior remoção dos resíduos das águas residuais, que pode ser aplicada tanto para o benzeno como para os metais pesados.

Segundo Giraldo e Moreno (2013), o potencial de adsorção diminuiu com o aumento do tamanho de poros na determinação da entalpia de inserção de benzeno em água, para suas amostras de carvão ativado (CA) a partir de sementes de pêssego, para diferentes concentrações de CO_2 e tempos de ativação. Estas entalpias de inserção em benzeno e em água são da ordem de $-4,0$ e $-10,1 \text{ J.g}^{-1}$ para benzeno, $-63,9$ e $-43,6 \text{ J.g}^{-1}$ para água.

Asenjo *et al* (2012), ativaram carvão antracite de forma químico-física com KOH e HCL para a remoção de benzeno e tolueno das águas residuais industriais, e asseguram que obtiveram uma maior quantidade de remoção que a reportada pela literatura, sendo esta da ordem de 860 mg.g^{-1} para benzeno e 1200 mg.g^{-1} para tolueno. O autor também afirma que não só os microporos estão envolvidos nessa adsorção, mas também os mesoporos, sendo a combinação destes dois tipos de porosidade, a causa principal da adsorção dos aromáticos.

Trabalhos feitos por Waelkens (2010) resultaram na remoção de óleos provenientes das indústrias de laminação e automobilística, por meio do uso de argilas organofílicas e de CA granulado. Rodriguez (2011) desenvolveu pesquisas no sentido de aumentar a vida útil dos carvões ativados e de aumentar as possibilidades de remoção dos óleos destes efluentes.

Rodriguez *et al.* (2007) realizaram um estudo para a remoção de contaminantes sólidos do petróleo utilizando bactérias autóctones com atividade amiolítica e que causam degeneração dos resíduos com elevado teor de hidrocarbonetos.

Por outro lado, com relação à contaminação das águas por metais pesados, existem muitos trabalhos que apresentam metodologias e técnicas que permitem eliminar os contaminantes das águas por meio de filtração, oxidação e adsorção, com destaque aos métodos que utilizam carvões ativados (CA), zeólitas e argilas. Andrade e Covelo (2005) utilizaram zeólita como agente filtrante de Cd(II), Ni(II), Cr(II) e Mn(II), por meio da avaliação da troca de cátions entre Cd/Mn, Cr/Ni, Cr/Cd e Ni/Mn. Tito *et al.* (2012) estudaram a mobilidade do zinco e cobre em sistemas de filtração com bentonita, tendo como base a avaliação da influência no processo e obtendo que a presença de bentonita no solo, faz com que o fluxo da adsorção de zinco aumente. Trabalhos feitos por Araújo *et al.* (2011) avaliaram o comportamento da adsorção de íons de zinco, presentes em solução aquosa em argila Bentonita-BOFE, em função da variação da temperatura e da concentração inicial do metal por meio das isotermas de adsorção e de seus parâmetros

termodinâmicos. Como resultado obteve-se obtendo que, o potencial ΔH para a adsorção de Zn(II) pela bentonita bofe é independente da temperatura utilizada. Foi utilizado um ΔH de $-1,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ por ser este valor menor que 40 kJ.mol^{-1} e a pirólise foi de natureza física de interação de Van der Waals. Observou-se também que a variação da energia livre de Gibbs diminuiu com o aumento da temperatura, mostrando que o processo de adsorção é mais favorável em altas temperaturas, com ajustes ao modelo de Langmuir de adsorção. Concluiu que a bentonita Bofe calcinada, por suas propriedades adsorptivas pode substituir outros adsorventes mais caros.

O solo, o subsolo, os rios e os lagos, podem ser contaminados também por metais pesados, como apresenta Campaneli (2008) em seu trabalho, em que avaliou a dinâmica de metais pesados (Mn, Fe, Cu, Zn, Ni, Cr e Pb) em função de suas variações espaciais obtendo por exemplo que no rio Imbé, apresentou as maiores concentrações de metais em plantas, principalmente Cr com 82,3 e 106 mg.mg^{-1} . Este subsolo pode ser contaminado com resíduos de indústrias mineira, por exemplo os teores de caulinita dos resíduos cauliniticos nos rios Jarí e Capim são da ordem do 90% (BARATA, 2012). Estes solos são contaminados também por resíduos químicos na produção de tintas (YASSUMOTO, 2007), e muitas outras formas.

Outras pesquisas foram realizadas por Andrade e Covelo (2005) para a remoção de metais pesados por meio do uso de argilas e de aluminas ativadas, concluindo que a sepiolite e a bentonita magnésica são eficazes na redução da concentração de metais pesados das águas residuais industriais e que a adsorção depende do pH, do teor de metal e do teor de sólidos em suspensão na água.

Menezes *et al* (2008) aumentaram ou tamanho basal das argilas bentonita Verde Claro do município de Boa Vista, Brasil, e a Brasgel e sódica ativada, fornecidas pela indústria BENTONIT, foram tratadas primeiro com Na_2CO_3 e depois com diferentes concentrações de Dodigen 1611 (cloreto de alquil dimetil benzil amônio) e Centremide (brometo de cetil trimetil amônio), obtendo um

espaço basal de 4 nm para a maior concentração dos sais utilizadas. Este incremento basal foi conferido pela difração de RX. Rodríguez (2011) afirma que a química de superfície tem influência sobre a adsorção de íons metálicos a partir da solução aquosa e deve-se, principalmente, às interações específicas entre os grupos superficiais e as espécies dissolvidas em solução. O efeito da superfície sobre a capacidade de adsorção do CA pode ser estudado por calorimetria de imersão para estabelecer relações entre as entalpias de imersão em líquido, como o benzeno, o tetracloreto de carbono, água e a capacidade de remoção de metais pesados tais como Ni(II) e Cd(II) com CA.

No trabalho de Moura (2012), o autor realizou por tratamento químico-orgânico de sílicas, e testou estes materiais adsorventes em diluições de hidrocarbonetos em água. Obteve, para remoção dos compostos aromáticos dissolvidos em água capacidades de remoção do benzeno, em batelada, de $0,84 \text{ mg.g}^{-1}$, remoção de tolueno de $0,93 \text{ mg.g}^{-1}$, remoção de p-xileno de $1,00 \text{ mg.g}^{-1}$ e de o-xileno de $0,86 \text{ mg.g}^{-1}$, que foram menores que as obtidas nos testes de adsorção em coluna: benzeno $1,15 \text{ mg.g}^{-1}$, tolueno $1,26 \text{ mg.g}^{-1}$, p-xileno $1,25 \text{ mg.g}^{-1}$ e o-xileno $1,15 \text{ mg.g}^{-1}$. O mecanismo cinético de adsorção foi prioritariamente identificado como de pseudo segunda ordem e as isotermas podem ser representadas pelos modelos de Redlich-Peterson e Temkin.

2.3 OS MATERIAIS ATIVADOS

O carvão ativado (CA) é utilizado desde a idade média. Hipócrates, no ano 400 a.C. utilizava carvão como produto da queima de madeiras para fins medicinais. Bansal e Royal (2005) descrevem parte da história do carvão ativado, afirmando que em Tebas (Grécia) existe um papiro do ano 1550 a.C. em que se descreve o uso do carvão vegetal como adsorvente em práticas medicinais. Os barcos dos fenícios 450 anos a.C. armazenavam a água em barris revestidos de carvão ativado. Os carvões eram produzidos por meio da queima de produtos vegetais, gerando um material poroso, em função da perda dos componentes voláteis e de carbonos amorfos.

O CA é um tipo de carbono caracterizado por se constituir de um material altamente poroso e por possuir elevada área superficial específica. Estas características atribuem ao material a propriedade de adsorver moléculas tanto da fase líquida como da fase gasosa. Os microporos podem exibir ação de peneira molecular, pela adsorção seletiva de moléculas, de certos tipos de gases e de líquidos (ROUQUEROL *et al.* 1999).

O CA é produzido a partir do processo de pirólise da matéria prima, que consiste de um material com elevado conteúdo de carbono fixo. A pirólise permite o desenvolvimento de um elevado grau de porosidade e uma grande área de superfície, o que se deve à perda de material volátil e carbono durante o aquecimento da matéria prima.

As aplicações dos CAs são numerosas e diversas, estando presentes não apenas nos setores industrial e metalúrgico, mas nos de saúde e alimentício ambiental, destacando-se:

- tratamento terciário de águas residuais; tratamento de água em processos industriais; remoção de impurezas de cor, cheiro e sabor da água potável;
- purificação de ar comprimido, separação e purificação de gases;
- eliminação de odores em ambientes fechados, como em cozinhas, armazéns, geladeiras, armários, etc.;
- no tratamento de feridas, intoxicações agudas, queimaduras com curativos impregnados com CA e prata;
- adsorção de etileno para evitar o amadurecimento precoce de frutas e legumes; descoloração do licor, suco, vinho, açúcar, mel, doces, etc.
- recuperação de ouro, prata e outros metais.

A distribuição do tamanho de poros depende do precursor e do método de preparação, os quais influenciam a acessibilidade de espécies em solução para os sítios de adsorção. Betancur-Arroyave (2012), em sua pesquisa, desenvolveu um protocolo para a preparação de monólitos de carvão ativado

para adsorver gases contaminantes provenientes das estufas. Foram usadas duas classes de carvão ativado: Norit CNR 115 (carvão comercial a partir de vegetais) e caroço de Azeitonas (CAZ). Na síntese do CA Norit CNR 115, foi utilizado Carboximetilcelulose (CMC) e, na do CA a partir de CAZ, foi empregado Polivinilalcohol (PVA) e CMC. Ambos foram comparados, sendo que o carvão PVA apresentou melhor desempenho na remoção de S e de CO₂, maiores números de microporos e resistência mecânica.

A estrutura porosa de carbono é formada por poros de tamanhos diferentes, que são classificados pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) (RODRÍGUEZ-ESTUPINAN, 2012; PETIT *et al.* 2010; VITÓRIA, 2011) da seguinte forma:

- Microporos: com diâmetro de poros inferior a 2nm;
- Mesoporos: com diâmetro de poros entre 2 nm e 50 nm;
- Macroporos, com diâmetro de poros superior a 50 nm.

Além disso, os microporos são subdivididos em duas categorias:

- Ultramicroporos, com diâmetro de poros entre 0,7 nm e 2 nm;
- Supermicroporos com diâmetros inferiores a 0,7 nm.

A Figura 1 ilustra os principais tipos de poros, segundo Manocha (2003) e baseado na classificação da IUPAC. Os microporos e os mesoporos são os responsáveis pelo fenômeno de adsorção das moléculas de gases e líquidos pelos CA; enquanto que os macroporos, e também, parte dos mesoporos, são os responsáveis pelo deslocamento das moléculas de gases e líquidos no interior das matrizes carbonosas.

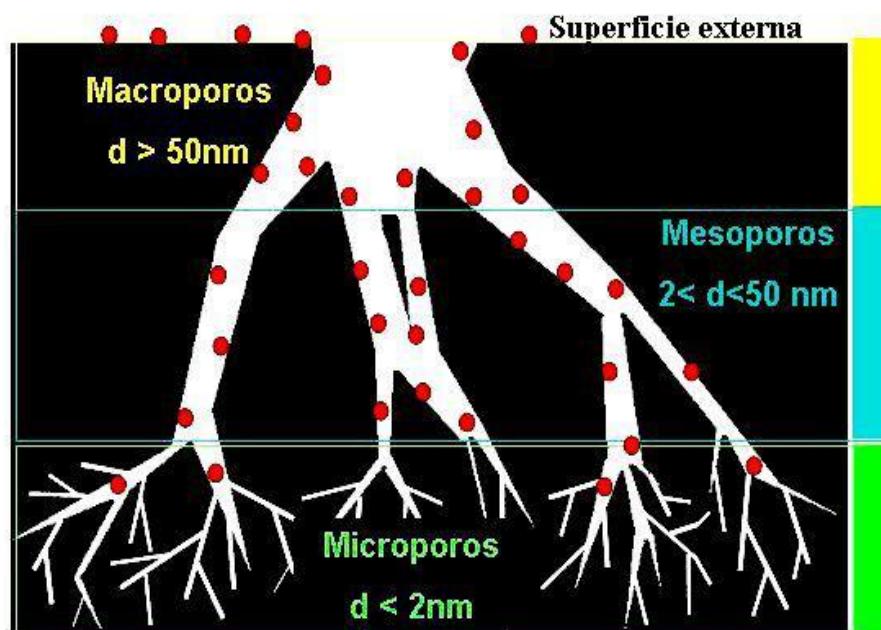


Figura 1. ESTRUTURA DOS POROS DE CA (FONTE: MANOCHA, 2003)

Outras características físicas que permitem saber sobre as possíveis propriedades ou usos dos carvões ativados são a calculada pela técnica chamada análise imediata (AI), que determina o conteúdo de cinzas, de carbono fixo e de voláteis. O conteúdo de cinzas oferece uma ideia da quantidade de carvão que se pode obter por meio da matéria prima usada. Geralmente, este é pequeno para materiais orgânicos, sendo inferior a 5%. O conteúdo de carbono fixo é importante por que permite conhecer a quantidade de carbono que forma a estrutura porosa do material. Os poros no material e os voláteis têm relação com a quantidade de matéria orgânica. O grau de *burn off*, que é um coeficiente usado para indicar, de forma qualitativa, qual a porcentagem da massa que foi queimada e que tem uma relação direta com a área da superfície gerada (Vargas *et al.* 2008).

2.4 OS RESÍDUOS SÓLIDOS AGROINDUSTRIAIS

Neste trabalho utilizaram-se resíduos sólidos derivados da produção agrícola de macadâmia, cana de açúcar e azeitonas. Os três resíduos foram utilizados para a obtenção de compósito da mistura destes com a argila bentonita e, no

caso do RPA, foi utilizado também para a produção de CA. Nos itens a seguir serão descritas as características destes componentes.

2.4.1 RESÍDUOS SÓLIDOS DA PRODUÇÃO DE CASCA DE MACADÂMIA

A macadâmia é mais conhecida por seu uso como produto alimentício e medicinal. É uma árvore rústica de origem australiana (SOBIERAJSKI *et al.* 2006), que foi introduzida no Brasil depois da Segunda Guerra Mundial. O uso de sua noz é muito amplo na indústria alimentícia, como: fabricação de sorvetes, para o acompanhamento de carnes, fabricação de óleos comestíveis, cosméticos, etc. Isto faz que a produção deste produto seja cada vez maior, e o Brasil tende a ser um dos maiores produtores e consumidores deste produto. A macadâmia gera resíduos, na forma de casca sólida, que são utilizados como combustível e como matéria prima para a produção de CA. Por exemplo, Rocha *et al* (2006) utilizaram a casca de macadâmia ativada com cloreto de zinco, carbonizada a 720°C, obtendo uma área específica superficial de 487 m²·g⁻¹, e uma capacidade adsortiva de Cu²⁺ de 3,48 mg·g⁻¹.

A macadâmia foi utilizada como CA, com outros CAs obtidos de resíduos sólidos agrícolas como bagaço de cana, endocarpo e mesocarpo de coco, e resíduos de pinos, para a remoção da toxina microcistina, hepatotoxina produzida por cianobactérias, de água em centros de hemodiálises. (CAVALCANTI, 2006). Neste trabalho foram produzidos CA com maior capacidade de adsorção, que foram as cascas de coco e o bagaço de cana de açúcar, com capacidades e adsorção em leito fixo de 2,07 e 5,43 g·mg⁻¹.

2.4.2 RESÍDUOS SÓLIDOS DA PRODUÇÃO CANA DE AÇÚCAR (BAGAÇO)

Gouveia *et al* (2009) validaram uma metodologia para a caracterização do bagaço de cana, que contém celulose (43%) hemicelulose (25%) e lignina (22%) e quantidade de cinzas totais de 1,4%. Deve-se ressaltar que a celulose é um polissacárido composto de moléculas de glicose ligadas por meio de interações intermoleculares que conferem alta insolubilidade da molécula. A hemicelulose é formada por vários tipos de açúcares, ou um heteropolímero

propenso a hidrólise, sendo o segundo polissacárido mais encontrado na natureza. A lignina é formada por uma estrutura complexa que proporciona às plantas uma maior resistência mecânica.

Acevedo *et al* (2007) utilizaram bagaço de cana para a adsorção de efluentes de uma mina de carvão. Este material foi processado com H_3PO_4 a 40%, durante 12 horas e pirolisado a 400°C durante 1 hora, de modo que foi possível remover $0,7 \text{ mg.L}^{-1}$, equivalentes a o 96 % dos resíduos de Ni, da mina. Entre os outros usos do bagaço de cana, tem-se a remoção de hidrocarbonetos de petróleo e aromáticos, do solo, segundo Garcia *et al.* (2011), removendo 43% de $23,14 \text{ mg.kg}^{-1}$ de hidrocarbonetos aromático e 51% de 14300 mg.kg^{-1} hidrocarbonetos de petróleo.

Uma das maiores aplicações da cana de açúcar no Brasil é a produção de açúcar e de biodiesel, o que gera grande quantidade de resíduos sólidos (GILMAR e LOPEZ, 2008).

2.4.3 RESÍDUOS SÓLIDOS DA PRODUÇÃO DE AZEITONAS (RPA)

Neste trabalho utilizou-se a RPA para a obtenção de CA e CO como resultado de um programa de colaboração entre o Laboratório de Materiais Carbonosos da UNIMEP e pesquisadores da Universidade de Barcelona.

A Espanha é o maior produtor de azeitona do mundo. Em 1981, o governo espanhol proibiu o descarte em rios, lagos e esgoto dos resíduos sólidos e líquidos oriundos da produção e do processamento de cerejas, uvas e azeitonas (BEN, 2010).

O orujo (ORU) é um subproduto do resíduo sólido produzido durante a moagem de azeitonas, contendo polpa e caroço de azeitona, com aproximadamente 50 % de umidade.

De acordo com dados da Agência de Energia da Andaluzia (ANDALUCIA, 2008), esta região tem 1.400.000 hectares de oliveiras que, de acordo com dados da safra 2008-2009, produziram 4.000.000 toneladas de azeitonas, das

quais 3,7 milhões de toneladas foram destinadas à produção de 800.000 toneladas de azeite, gerando um total de 370 mil toneladas de caroço esmagado e 300 mil toneladas de azeitona de mesa, que resultam em aproximadamente 20 mil toneladas de caroço inteiro.

Os resíduos que são gerados no processamento de azeitonas, para produção de azeite de oliva RPA, representam entre 18% e 23% em peso, com relação ao total do fruto, de modo que têm sido alvo de muitas pesquisas nos últimos anos, principalmente na Espanha, Portugal, Colômbia, Turquia, Itália e Egito, no sentido de converter os resíduos agroindustriais em materiais de elevado valor agregado, como, por exemplo, para produção de CA para uso na remoção de poluentes provenientes da própria indústria geradora (PRADO, 2010).

Pesquisas feitas por Ben (2010) com caroço de azeitona resultaram na produção de carvões ativados por meio de ativação química com íon metálico bio-adsorvente, que foram aplicados em processos de biosorção de metais, como de ferro, cádmio e cromo.

Outras pesquisas feitas por Şensöz *et al.* (2006) com os resíduos RPA no sentido de avaliar seu uso como biocombustíveis, em que estudaram a pirólise do RPA sob diferentes temperaturas, tinham por objetivo avaliar o tamanho do grão para obter as melhores características do bio-óleos. Também Pütün, *et al.*(2005) obtiveram biocombustível com qualidade similar ao de petróleo, por meio da pirólise entre 400 °C e 700 °C e avaliaram a sua qualidade por meio da espectroscopia infra vermelha, obtendo ao melhor qualidade para a pirólise a 500 °C para um aquecimento de 7 °C.min⁻¹ com mistura de alcanos e alquenos similar a combustível comum.

Outros trabalhos encontrados na literatura sobre obtenção de CA a partir de RPA se diferenciam pelos métodos de preparação das amostras. Por exemplo, Al-Khalid *et al.*(1998) comparam os efeitos de obtenção de CA a partir de RPA tratada em clorofórmio seguida de ativação física, com o objetivo de determinar o menor tempo e a temperatura de ativação.

Baçaoui *et al.* (2001), utilizaram um modelo para otimização do tratamento das águas residuais, por meio da preparação de CA, em condições controladas de temperatura e tempo de pirólise, para que o material adsorvesse a maior quantidade de iodo e de azul de metileno.

Pesquisas desenvolvidas por Lafi (2001), por meio da pirólise dos resíduos RPA em 800 °C, resultaram em CA com elevada capacidade de adsorção, comparada com CA comercial. Badie *et al.* (2002) concluíram que a melhor temperatura de ativação para a produção de RPA, para se obter maiores proporções de microporos foi de 800 °C, durante 120 minutos de pirólise. Stavropoulos e Zamaniotou (2005) realizaram estudos comparativos entre diferentes temperaturas e tempos de pirólise de RPA, por meio de ativação química com KOH. Resultaram em maiores índices de adsorção de azul de metileno, em relação ao carvão comercial, e concluíram que a distribuição de microporos ocorre para *burn off* menores e obtém-se uma distribuição de mesoporos para *burn off* maiores.

A maioria das pesquisas aponta para trabalhos feitos com resíduos da industrialização da azeitona, como o RPA e o CAZ. Nesse contexto, um dos objetos de estudo deste trabalho consiste no uso do ORU, que é um resíduo proveniente da Andaluzia, com características semelhantes aos materiais descritos nos trabalhos de Ben (2010) e de Velasco (2000), em que se estabelecem os processos e as condições em que são processadas estas matérias, propriedades químicas, teor de compostos etc.

2.5 A ARGILA BENTONITA

As argilas consistem de silicatos de origem mineral, com duas estruturas cristalinas: uma octaédrica (Alumina) e a outra tetraédrica (Silício). A característica destes materiais está associada a uma troca iônica na matéria prima original, nas condições em que se encontra na natureza ou em sua mistura. Silva (2011) apresenta a classificação industrial das argilas com base em suas propriedades e suas aplicações industriais, como mostra o Quadro 2.

Quadro 2: Classificação das argilas com base em suas propriedades e aplicações

Argilas industriais	Caulim; <i>ballclay</i> ; argilarefratária; bentonita e terra fuller;
Argilas especiais comercialmente raras	Hectorita (grupos das esmectitas), sepiolita (grupo paligorsquita).
Argilas especiais de áreas restritas	Bentonita branca (montmorilonita e hectorita); haloisita; paligorsquita; atapulgita.

Fonte: adaptado de Silva (2011).

O silício é encontrado em forma geral como quartzo e pode aparecer ou ser transformado por efeito térmico em outras formas de sílica (rede de silicatos) como quartzo, quartzo-baixo, α -quartzo, quartzo-alto, β -quartzo, tridimita-baixa, β -tridimita, alta-tridimita, α -cristobalita, β -cristoblita, alta e baixa cristobalita, moganita e lutecita (RYKART, 1995; MARKL, 2004; RÖSLER, 1991; VINX 2005), todas diferentes variantes cristalinas do óxido de silício. Segundo Arasa (2007) o α -quartzo é estável a temperaturas menores que 573 °C, β -quartzo entre 573 e 870 °C, tridimita-baixa é metaestável a temperaturas menores que 867 °C, α e β -cristobalita a temperaturas entre 200 e 275 °C, todas elas sob pressão atmosférica.

Castro e Coral (2013) destacam em seu trabalho que as argilas especiais apresentam composição química e fórmula da cela unitária da montmorilonita teórica na forma $(Al_{3,33}Mg_{0,67})Si_8O_{20}(OH)_4.M^{+1}_{0,67}$ em que M^{+1} corresponde ao cátion monovalente. Essa fórmula mostra que a cela unitária tem carga elétrica negativa devido à substituição isomórfica do Al^{3+} por Mg^{2+} . O cátion M^{+} que balanceia a carga negativa é chamado cátion trocável, uma vez que pode ser trocado, de forma reversível, por outros cátions. O teor do cátion trocável, expresso em miliequivalentes do cátion por 100 g de argila, é chamado capacidade de troca de cátions.

Magalhães *et al.* (2013), mostram a estrutura tridimensional com duas camadas sucessivas de montmorilonita (bentonita), com distância basal da ordem de

1,54 nm e espessura da camada da ordem de 0,897 nm. O cátion M^+ ocupa o espaço basal das camadas 2:1 e pode estar presente na forma do mineral anidro ou hidratado (Figura 2).

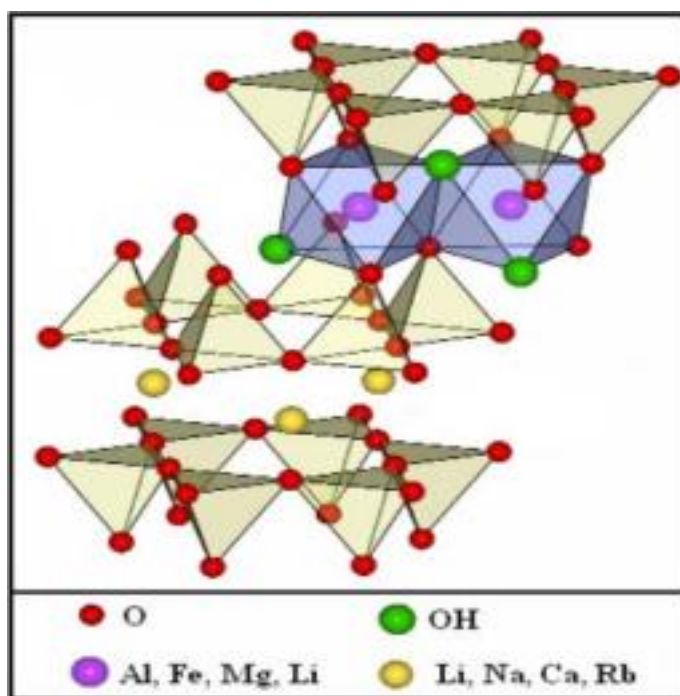


Figura 2. ESTRUTURA CRISTALINA DA BENTONITA. (ADAPTADO DE MAGALHÃES ET AL. (2013))

A argila, quando esta imersa em um solvente polar, como, por exemplo, a água; suas estruturas (lâminas) se separam devido ao fato de que os íons laminares se hidratam e expandem, característica esta que constitui a principal fonte de uso deste mineral. Este material também permite ser pirolisado por meio de tratamento químico, i.e., de ativação química, de modo que pode ser empregado como elemento de um filtro mineral com poros de maior diâmetro, mas com menor estabilidade mecânica do que as zeólitas (TEIXEIRA-NETO, 2009). Esta característica permite o desenvolvimento de pesquisas no sentido de preparar elementos de filtros, por meio da formulação de compósitos, entre RSA (resíduos sólidos agroindustriais) e bentonita, em busca de materiais ativados com estrutura nanoporosa, como adsorventes similares aos produzidos por Paiva e Morales (2007). Esta propriedade faz que este material seja utilizado como excipientes de Mebendazol, Bac-Sulfitrin, Pipurol, Nimesurol, Deltaflan entre outros fármacos (TEIXEIRA-NETO, 2009).

Trabalhos realizados por Martinez (2009) mostraram que a ocorrência da permuta de cátions pode ser definida como a soma de todos os cátions de troca do mineral, em função do pH, que é equivalente a carga negativa média total do material. Estas cargas negativas podem ser geradas em três formas: substituições isomorfas com o interior da estrutura, assumindo 80% da carga total da partícula; ligações insaturadas nas bordas e superfícies exteriores do material; dissociação de grupos hidroxila acessíveis. García *et al.* (2002) em estudos sobre aproveitamento do cromo proveniente de resíduos dos líquidos, contaminados da indústria têxtil, destacam que as bentonitas pirolisadas possuem camadas intercaladas com polihidroxycations metálicos e que constituem um grupo muito importante de materiais com uma estrutura microporosa de dimensões moleculares. Estes materiais são preparados por processo de síntese, que correspondem à troca dos cátions das camadas e que compensam a carga negativa das camadas de argilas de esmectita para polihidroxycations de metal e posterior calcinação do material.

Segundo Garcia *et al.* (2002) a intercalação com polications inorgânicos aumenta de modo significativo o espaço entre as camadas dos sólidos intercalados. Como polihidroxycations mais usados, menciona aqueles obtidos a partir da hidrólise parcial em solução aquosa de sal de Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , e Ti^{4+} . Da mesma forma que o espaço basal pode variar em função do complexo metálico da forma: 1,4 nm para Ti; 1,9 nm para Al; 2,2 nm para Zr; 2,8 nm para Cr e 2,9-3 nm para Tl.

Segundo Tironi *et al.* (2012), as bentonitas são comumente empregadas nos moldes para fundição e atuam como elementos lubrificantes sólidos em poços de perfuração. Além disso, permitem sua adição em agentes de ponderação; o uso como material ligante; adsorvente; elemento filtrante; em processos de branqueamento e clarificação de óleos, vinhos, sidras, cervejas e como material de vedação em depósitos de resíduos tóxicos perigosos com nível radioativo baixo e intermediário radioativo entre outras aplicações.

2.6 CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA POROSA DOS MATERIAIS ADSORVENTES

Na literatura científica são relatados modelos para a caracterização da estrutura de materiais porosos, que se baseiam na relação entre o volume de adsorbato e a pressão relativa a que está submetido este adsorbato, por meio do levantamento de isothermas de adsorção. Neste tópico serão descritos os principais modelos e técnicas usados para caracterização dos materiais porosos adsorventes.

2.6.1 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

O processo de adsorção ocorre por meio de adesão das moléculas por atração físico-química às paredes de uma superfície. A classificação das isothermas de adsorção foi proposta por Gregg *et al.* (1967), mostrada na Figura 3, com os tipos mais comuns de histerese (KANEKO,1994).

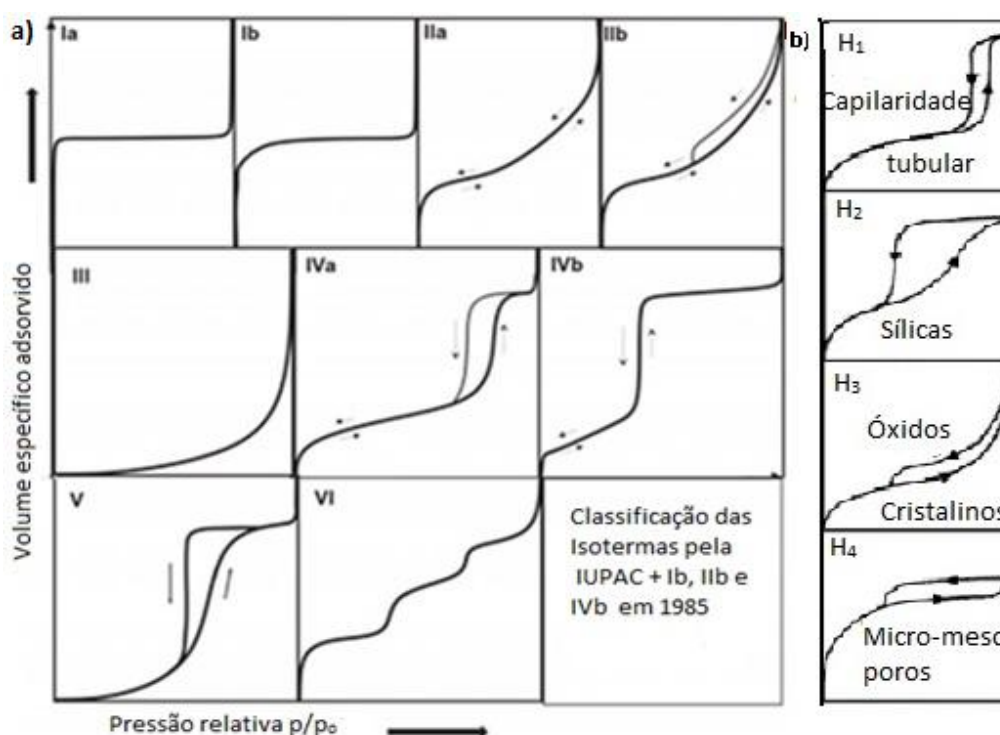


Figura 3. A) CLASSIFICAÇÃO DOS TIPOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO. (FONTE: GREGG, 1967; MARTÍNEZ, 2010) E B) CLASSIFICAÇÃO DA HISTERESE DAS ISOTERMAS, SEGUNDO A IUPAC. (FONTE: KANEKO,1994).

A intensidade da ocorrência deste fenômeno é função da afinidade química e do número de moléculas que se encontram sobre a superfície, assim como é dependente da carga da superfície e da sua estrutura porosa.

Portanto, com base na Figura 3, as características das isotermas são mostradas no Quadro 3, segundo a IUPAC (1985).

Quadro 3: Características dos tipos de isotermas de adsorção.

Isoterma	Características
Ia	Concavidade no eixo X, típica de materiais microporosos. A parte horizontal da curva é indicativa de uma pequena área de superfície. Para poros estreitos utilizar o método de Langmuir.
Ib	Concavidade no eixo X, típica de materiais microporosos. A parte horizontal da curva é indicativa de uma pequena área de superfície. Para poros maiores utilizar o método de Langmuir.
IIa	Concavidade no eixo X, no início, depois linear, no final convexa, típica de materiais sem poros ou macroporos.
IIb	Concavidade no eixo X, no início, depois linear, no fim convexa, típica de materiais sem poros ou macroporosos, com um pequeno ciclo de histerese, o que indica que a dessorção é diferente da adsorção.
III	Convexa no eixo X, muito difícil de encontrar e indica a ausência de poros.
IVa	Semelhante à isoterma II com índice de condensação no final da curva, presença de ciclo de histerese e de mesoporos.
IVb	Semelhante à II com índice de condensação no final da curva.
V	Semelhante à III mais a histerese indica diferença entre o volume de poros cheio e vazio.
VI	Isoterma de difícil ocorrência, típica de interação um a um adsorbato-adsorvente

Fonte: Gregg, 1967; IUPAC, 1985; Martínez, 2010. Nota $X=p/p_0$,

2.6.2 MODELO DE LANGMUIR

O primeiro modelo de adsorção de monocamada ou modelo de Langmuir foi desenvolvido em 1918, com base em um estudo termodinâmico usado para caracterizar materiais porosos. Este modelo assume somente uma camada de adsorção e que adsorve uma molécula por centro ativo da superfície. Em equilíbrio termodinâmico, o modelo é expresso matematicamente pela equação 1 (TIMERMANN, 1989; DUONG, 1998):

$$\mu_s(p, x_s) = \mu_o(T, p) + \mu_{so}(T, p, x_{so}) \quad (1)$$

em que os termos da equação são identificados como:

μ_s	Potencial químico do centro ativo
μ_o	Potencial químico da molécula do gás a ser adsorvida
μ_{so}	Potencial químico do centro ativo ocupado pela molécula do gás
T	Temperatura de equilíbrio termodinâmico
p	Pressão total
X_s	Fração molar dos sítios não ocupados
X_{so}	Fração molar dos sítios ocupados

Depois de realizar algumas operações matemáticas, tendo em conta que a fração molar dos sítios ocupados juntamente com a fração molar dos sítios não ocupados é igual à unidade, então a equação geral da isoterma de adsorção de Langmuir pode ser expressa por:

$$n_{ads} = \frac{n_s k_m p / p_o}{1 + k_m p / p_o} \quad (2)$$

em que os termos representam:

n_{ads}	Número de partículas adsorvidas ou volume adsorvido
n_s	Número de partículas adsorvidas primeira camada
k_m	Constante de adsorção de Langmuir
p	Pressão total
p_o	Pressão parcial do vapor do sorbato

A equação 2 relaciona as constantes características do sistema de adsorção em função das variáveis independentes n_{abs} , $n_s n_s$, p e p_o . Esta equação torna-se mais comum na forma da equação 3:

$$\frac{x}{V_a} = \frac{1}{K_m V_a} + \frac{x}{V_m} \quad (3)$$

em que os termos da equação são identificados como:

V_a	Volume adsorvido
V_m	Volume da monocamada
K_m	Constante de adsorção de Langmuir
x	p/p_0

Estas equações podem ser escritas em função da massa e do volume adsorvido a partir das equações 4 e 5:

$$m_{ads} = M_0 n_{ads} V_m \text{ STP} = n_{ads} V_0 \text{ STP} \quad (4)$$

$$m_m = M_0 n_s V_m \text{ STP} = n_s V_0 \text{ STP} \quad (5)$$

em que os termos da equação são identificados como sendo:

m_{ads}	Massa do volume adsorvido
m_m	Massa do substrato
STP	Condições padrões atmosféricas de temperatura e pressão
M_0	Massa molar
V_0	Volume molar

2.6.3 MODELO BET

O modelo de Brunauer, Emmett e Teller, conhecido simplesmente como BET, foi desenvolvido em 1938. É uma ampliação do modelo de Langmuir que pressupõe uma camada formada por n camadas e considera que todas as camadas estão em equilíbrio termodinâmico. Foram utilizadas as equações do modelo de Langmuir, de modo que a equação da fração molar corresponde à soma de todas as frações molares iguais à unidade. Resolvendo esse sistema de equações obtém-se a equação 6 (TIMERMANN, 1989):

$$n_{abs} = \frac{n_s K_m \frac{p}{p_0} \left(1 + \sum_{j=2}^{j=\infty} \sum_{k=2}^{k=j} K_k \frac{p}{p_0} \right)}{1 + K_m \frac{p}{p_0} \left(1 + \sum_{j=2}^{j=\infty} \sum_{k=2}^{k=j} K_k \frac{p}{p_0} \right)} \quad (6)$$

As variáveis são as mesmas que no caso de Langmuir, mas neste modelo tem-se também que j é o índice das camadas e k é o índice que corresponde a interação entre elas. Esta é a equação geral da isoterma multicamada. Ela tem solução para o caso em que todas as interações, a partir da segunda camada, são a mesma e todos os $k_j = k$ para $j \geq 2$. O modelo BET supõe que o estado de todas as moléculas das camadas superiores é igual ao estado líquido puro $k_j = 1$. Tem-se então como forma geral da isoterma de adsorção das n camadas. Supondo que todas as camadas superiores estão na fase líquida, com as mesmas variáveis que nas equações anteriores, tem-se a equação 7:

$$n_{abs} = \frac{n_s C \left(\frac{p}{p_0}\right)}{\left[1 - \frac{p}{p_0}\right] \left(\left[1 + [C-1] \left[\frac{p}{p_0}\right]\right]\right)} \quad (7)$$

Na literatura é comum achar a equação 7 na seguinte forma (equação 8):

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{C-1}{v_m C} \left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (8)$$

em que os termos da equação são identificados como sendo:

v	Volume adsorvido
v_m	Volume da monocamada
C	Constante de adsorção (BET)
p	Pressão total
p_0	Pressão parcial do vapor do adsorbato

A equação 8, quando C possui valor elevado de $p < p_0$, é equivalente à equação de Langmuir. No caso do modelo BET, essa isoterma é aplicável na faixa de pressão $0,05 < p/p_0 < 0,35 - 0,40$.

2.6.4 MODELO GAB

O modelo GAB (Guggenheim, Anderson, De Boer) foi obtido pelos autores entre os anos 1945 e 1950. No entanto, foi introduzido em 1981 por Van der Bergand Bruin em Holanda, considerando neste modelo que o estado das

moléculas superiores é distinto do estado líquido puro, e $K_j \neq 1$, da equação 6 é um valor finito e constante, de modo que se obtém a equação 9:

$$n_{ads} = \frac{n_s \left(\frac{C}{K_d}\right) f^p / p_0}{\left[1 - f^p / p_0\right] \left[1 + \left[\left(\frac{C}{f}\right) - 1\right] f^p / p_0\right]} \quad (9)$$

O modelo é aplicável para uma isoterma na faixa de pressão que pode variar entre $0,05 < p/p_0 < 0,8-0,85$ que é uma faixa superior a do modelo BET. Todas as constantes na equação 9 são positivas com exceção de f . Experimentalmente, foram obtidos os dados para o levantamento das isotermas, que satisfaz as seguintes relações (TIMERMANN, 1989):

$$V_m(STP)(BET) < V_m(STP)(GAB) \text{ e } C_b(BET) > C_b(GAB) \quad (10)$$

A Figura 4 mostra a representação comparativa das condições de cada um dos modelos descritos anteriormente (TIMMERMAN, 2003). Com as restrições dos valores das constantes C , n número camadas caso BET, h número de camadas GAB, v_m volume da monocamada por modelo.

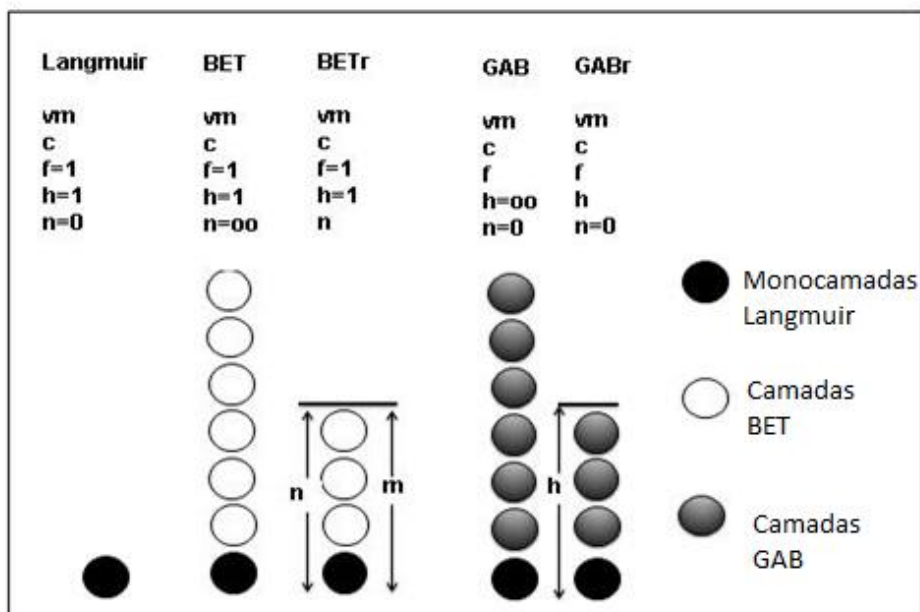


Figura 4. REPRESENTAÇÕES DAS CONDIÇÕES DOS MODELOS DAS ISOTERMAS

Por exemplo, o modelo de Langmuir é utilizado para estudo de materiais puramente microporosos com isoterma do tipo I, embora possa ser aplicado a

isotermas de tipo IIb, IVa, IVb e V. O modelo GAB é mais utilizado quando o material a ser adsorvido é tipo biológico como proteínas e alimentos (Timmermann, 1989, 2003). Estes modelos são utilizados para calcular a área total da superfície dos materiais adsorventes, que corresponde à soma da área dos poros internos e a área dos poros externos, de modo que a área BET coincide com a área total de poros do material.

2.6.5 MODELOS RESTRINGIDOS

Os modelos de adsorção restringidos são aqueles que consideram que o processo de adsorção chega somente até a camada n , e tem como desvantagem o uso de uma nova variável: o número de camadas n .

Timmerman (1989), por meio da termodinâmica estatística, chegou a um equacionamento, chamado de equação de isoterma de três etapas restringidas, sendo a primeira a monocamada, a segunda os estados BET e a terceira os estados GAB. Este modelo torna-se cada vez mais complexo, uma vez que aparecem mais constantes a calcular que são os parâmetros relacionados com cada camada superior. Esses cálculos são explicados no trabalho de Timmermann (1989), que oferece exemplos da aplicação deste modelo ampliando a faixa das pressões relativas das isotermas até $0.95 p/p_0$.

2.6.6 MODELO T-PLOT

O modelo conhecido como t-plot realiza uma comparação estatística entre a adsorção da amostra a ser analisada e amostras padrões que o instrumento possui, assim como os seus dados armazenados, utilizando a equação 11:

$$t = \frac{\theta_{BET} V_M}{a_M N_a} = \frac{V_a}{V_m} 0,354 \quad (11)$$

em que os termos da equação, correspondem a:

t	Espessura estatística da monocamada
θ_{BET}	Fração coberta da monocamada
V_M	Volume molar líquido da monocamada
V_m	Volume da monocamada
V_a	Volume adsorvido
a_M	Projeção molecular por unidade de área

A área específica da superfície a_s pode ser calculada então como equação 12:

$$S = \frac{V_m L_{am} A_{ad}}{M_v} = 4,35 V_m \quad (12)$$

em que os termos da equação são identificados como sendo:

S	Área de superfície específica
V_m	Volume de gás adsorvido quando a superfície do sólido está completamente coberta por uma monocamada
L_{am}	Número de Avogadro
A_{ad}	Área de seção transversal de uma molécula de adsorbato
M_v	Volume ocupado por 1 mol da molécula de adsorbato

2.6.7 MODELO BJH (BARRETT, JOYNER E HALENDA)

O modelo BJH, denominado modelo de Barret, Joyner e Halenda, é usado para calcular a adsorção por distribuição de poros com ajuda da equação de Kelvin, equação 13.

$$r \left(\frac{p}{p_0} \right) = \frac{2\gamma V_m}{KT \ln \left(\frac{p}{p_0} \right)} + t \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad (13)$$

em que os termos representam:

r	Raio do poro
p	Pressão do vapor do adsorbato
p_0	Pressão saturada do adsorbato
V_m	Volume molar líquido da monocamada
K	Constante ideal dos gases
T	Temperatura absoluta
γ	Tensão superficial do líquido

É importante ressaltar que este modelo tem limites em sua aplicação, como assinalam Groem *et al.* (2002) pelo efeito de resistência à tração, dando falsos poros na faixa dos 4 nm. Isto é provocado pela instabilidade do menisco que causa um aumento do potencial químico das paredes dos poros para este diâmetro e, conseqüentemente, um aumento da resistência à tração na fase adsorvida. Porém é observada como o tamanho dos poros, obtidos pelos modelos BJH, diminui por efeito da rede de poros especialmente se existem

poros com geometria diferente e maior raio que dependem de poros menores para seu enchimento e esvaziamento, (Anexo B)(OGURA *et al.* 2010; LE VAM MAO *et al.* 1995; YUAN *et al.* 2001, SHULTZ 2002; YUAN *et al.* 1997; KESHAVARAJA *et al.*1995; ZHANG, *et al.* 2001; COLÓN *et al.* 2002; PARVULESCU *et al.* 2001; Lambert *et al.* 1999; KAMIYA *et al.* 2002; TEMUJIN *et al.* 2001). A maioria destes trabalhos são relacionados com materiais como sílicas e zeolitas.

2.6.8 MODELO DA TEORIA FUNCIONAL DE DENSIDADE E SIMULAÇÃO DE MONTE CARLO

A maioria dos modelos citados anteriormente é empírica. O modelo DFT propõe uma simulação Monte Carlo considerando os níveis moleculares da interação adsorbato-adsorvente (INSTRUMENTS, 2006). Considera-se que o poro é aberto e o fluído dentro do poro está em equilíbrio termodinâmico com as paredes do poro a uma temperatura constante, em que a densidade do fluído não é constante e depende do raio do poro.

2.6.9 OUTROS MODELOS SOBRE ADSORÇÃO E CINÉTICA DA ADSORÇÃO

Estes modelos são os modelos que calculam a quantidade de material adsorvido pelo adsorvente e a quantidade adsorvida por unidade de tempo em condições de equilíbrio termodinâmico (ver equações 14 e 15) e outros modelos que calculam os parâmetros termodinâmicos de forma similar ao modelo BET, como o modelo Scatchard-plot, que serão introduzidos com exemplos de trabalhos que os utilizam para o cálculo da remoção de corantes, metais pesados, etc.

Lopes *et al.* (2010) realizou a remoção do corante azul de metileno de soluções aquosas com uma argila organofílica, comparando o resultado com a argila pura, por meio do teor do corante. Em cada caso a isoterma de adsorção e o inchamento de Foster (FOSTER, 1955), que consiste em medir quanto aumenta o volume da argila seca na presença do líquido orgânico. O autor conclui que a presença de surfactante sobre a argila orgânica possibilita uma

maior retenção do solvente apolar como diesel e gasolina 3,3 vezes maior que na argila natural, mais em seus dados a área superficial da argila natural foi 10 vezes a de a argila orgânica e a expansão basal mudou de 1,4 nm a 2,3 nm.

Mota (2014) faz uma remoção dos metais Cd^{2+} Pb^{2+} Zn^{2+} das águas contaminadas, por bentonita chocolate, modificada termicamente, para diferentes condições de acidez, validando que quando o pH é igual a 5 e a ativação foi a 500 °C, foi maior a remoção destes contaminantes pela bentonita, removendo até 98% de Pb, para uma concentração inicial de 10 mg.L⁻¹, e uma adsorção do contaminante pelo adsorvente entre 2,2 – 3,3 mg.g⁻¹.

Estudos sobre a determinação cinética das isotermas podem ser encontrados no trabalho de Ho e McKay(1999), por meio de estudo das cinéticas com as equações de primeira e segunda ordem do processo (equações 14 e 15 para n=1 e 2).

Ho e McKay, (1999), Tito e Chaves (2014) realizaram estudos sobre os processos de precipitação e remoção de metais pesados em bentonita natural, utilizando-se os modelos de Langmuir e Freundlich, em função de pH da solução. Eles obtiveram que para pH maior a adsorção de Cr foi maior, alcançando um valor de 200 mg.L⁻¹ para 2 g de bentonita em 20 mL de diluição.

Foi desenvolvido, então, um programa computacional (MatLab12 para Linux) para processamento dos dados, que ajusta a cinética do processo de adsorção, e calcula a concentração de saturação e define o tipo de adsorção, a partir das equações 14 e 15 (Apêndice B), (HO E MCKAY,1999). Equação 14 para a quantidade adsorvida.

$$Q_{ads} = \frac{C_i - C_f}{m} V \quad (14)$$

em que os termos da equação, correspondem a:

Q_{ADS}	Quantidade adsorvida pelo CA
C_i	Concentração inicial
C_f	Concentração final ou de saturação
V	Volume da diluição
M	Massa do CA.

Neste caso, n foi de 0,1 até 2,2 em acréscimos de 0,1. Na literatura, geralmente, se utiliza 1 ou 2, porém alguns autores utilizam números não inteiros (HO e MACKAY, 1999). E Utilizaram a equação 15 como equação cinética da adsorção.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_d(q_c - q_t)^n \quad (15)$$

em que os termos da equação correspondem a:

K_d	Constante de adsorção (dinâmica)
q_c	Quantidade adsorvida de saturação
q_t	Quantidade adsorvida na superfície do solvente no tempo t
n	Expoente ou ordem da equação

Ladavos *et al.* (2005,2012) descrevem o método BET *Scatchard-plots*, realizando uma correlação entre a área da superfície para um número de materiais pelo método do ponto de inflexão contra a área de superfície pelo modelo BET, e calcula também a variação da constante C, afirmando que a variação desta constante varia mais rápido no caso dos materiais puramente microporosos do que nos casos de materiais mesoporosos. Ladavos *et al.* (2005) fazem o mesmo estudo, pelo método Scatchard, para áreas superficiais entre $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e $220 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ de materiais como sílicas e argilas, e obtêm a mesma correlação, comparada aos resultados do trabalho de Armatas *et al.* (2005), sugerindo que o calor de adsorção é maior que o calor de condensação para relações de pressão menores que a pressão do ponto de inflexão e o contrário para pressões maiores que este ponto. Calculando a constante C da

adsorção diretamente da derivada da equação 16, substituindo $V \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)$

por x e $\frac{1 - \frac{p}{p_0}}{p} V$ por y , se obtém: $C = \frac{dy}{dx}$

$$\frac{1 - \frac{p}{p_0}}{p} V = C V_m - C V \left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \quad (16)$$

em que os termos da equação correspondem a:

C	Constante de adsorção
V_m	Volume da primeira camada
P	Pressão
p_0	Pressão de saturação vapor – líquido
V	Volume

Ladavos *et al.* (2005,2012) realizaram estudos com diferentes (CA) aplicando o modelo BET-Scatchard, e obtiveram interpretações para os pontos de inflexões que relacionam os pontos de inflexão com o volume da monocamada (microporos) e da adsorção por condensação dos mesoporos. Obtendo a equação 17 como a equação que relaciona a constante C com os calores de adsorção a equação 18 para o caso do modelo GAB.

$$C = \frac{\alpha_1 v_2}{\alpha_2 v_1} e^{\frac{(q_1 - q_n)}{RT}} \quad (17)$$

em que os termos da equação correspondem a:

C	Constante de adsorção
α_1 e α_2	Coefficientes de Condensação das monocamadas
v_1 e v_2	Frequências de oscilação das moléculas das monocamadas
q_1	Calor de adsorção da primeira monocamada
q_n	Calor de adsorção do resto das camadas
R	Constante universal dos gases ideais
T	Temperatura absoluta

$$K_g = K_{g0} e^{\frac{(q_t - q_l)}{KT}} \quad (18)$$

em que os termos da equação correspondem a:

K_{g0}	Coeficiente de acomodação entrópica
K_g	Constante de adsorção
q_t	Calor de adsorção da camada t (BET)
q_l	Calor de adsorção da camada l (líquido puro)
K	Constante universal dos gases ideais
T	Temperatura absoluta

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa realizada é de cunho experimental, que tem por objetivo geral a produção de materiais adsorventes, por meio do uso de matérias primas derivadas de biomassa e cerâmica para serem empregados em processos de remoção de poluentes da água.

O desenvolvimento do presente trabalho foi realizado em duas etapas: a revisão bibliográfica e o desenvolvimento experimental.

A revisão bibliográfica consistiu no levantamento e elaboração do referencial teórico sobre os conceitos de produção limpa, com enfoque nas questões ambientais, especificamente com relação às contaminações da água que são causadas por hidrocarbonetos e metais pesados. Também consistiu de levantamento de informações técnicas sobre as matérias primas usadas para preparação dos materiais adsorventes, sobre os materiais adsorventes de origem de resíduo sólido, e cerâmica, e as técnicas de caracterização, em especial as relacionadas com análise das isoterms de adsorção.

O desenvolvimento experimental consistiu na preparação de materiais adsorventes (carvões ativados e os compósitos ativados), assim como a caracterização da estrutura porosa e ensaios de remoção de hidrocarbonetos (benzeno) e metais pesados.

A Figura 5 mostra o diagrama de blocos, simplificado, com o método de pesquisa.

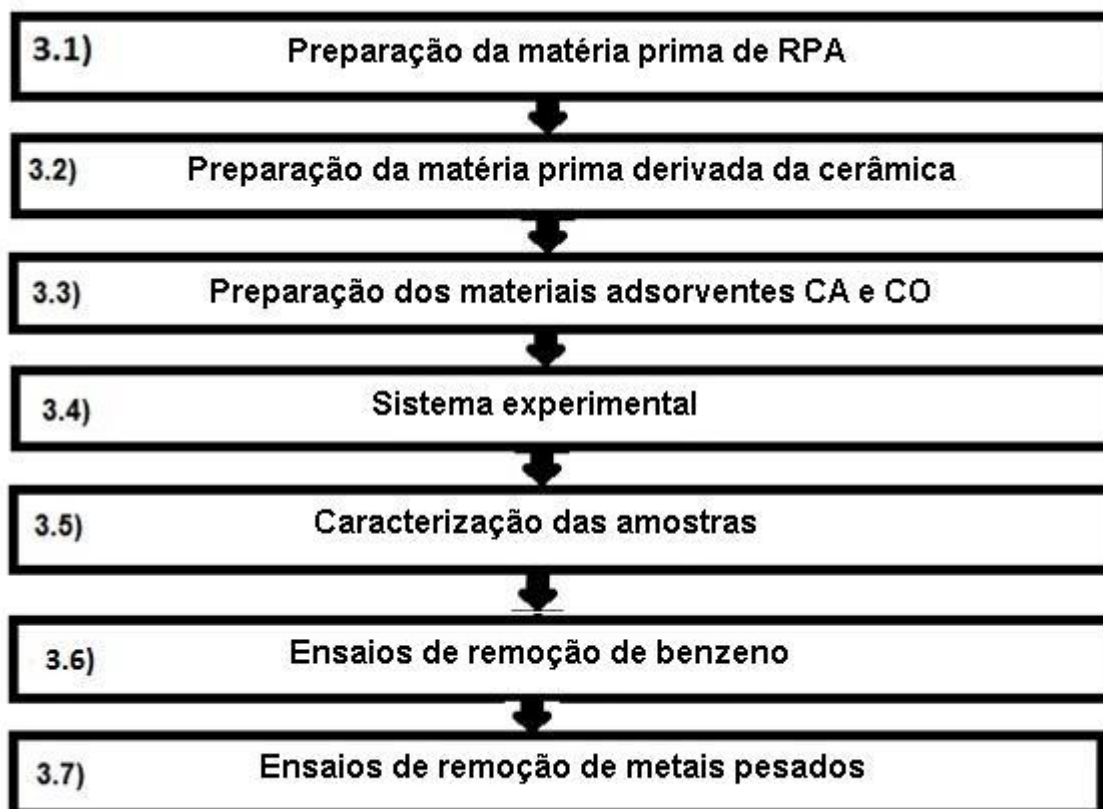


Figura 5. ETAPAS DA PESQUISA

3.1 PREPARAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA DERIVADA DE RESÍDUO SÓLIDO DE AZEITONA

As amostras de ORU foram fornecidas pela Universidade de Barcelona, Espanha, com granulometria entre 0,6 mm e 2 mm. Os experimentos foram realizados em diferentes tempos de ativação, como mostra a Tabela 1.

Tabela 1 Condições de preparação das amostras CA a partir de ORU

Amostra	Tempo de ativação [minutos]
CA1	60
CA2	180
CA3	120
CA4	300

3.2 PREPARAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA DE ORIGEM CERÂMICA

A argila cerâmica, bentonita, foi moída e separada em peneiras, com granulometria inferior a 0,6 mm, de modo a permitir ser utilizada na mistura com o outro componente, o RSA. A bentonita moída foi misturada com a RSA na mesma proporção de 50%. A mistura foi adicionada água destilada e, mantida assim durante 24 horas. Depois a massa úmida foi submetida a secagem em estufa com circulação de ar, durante 12 horas.

3.3 PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES

Para a preparação dos materiais adsorventes, foi realizada a degradação térmica das amostras, conforme na Figura 6.

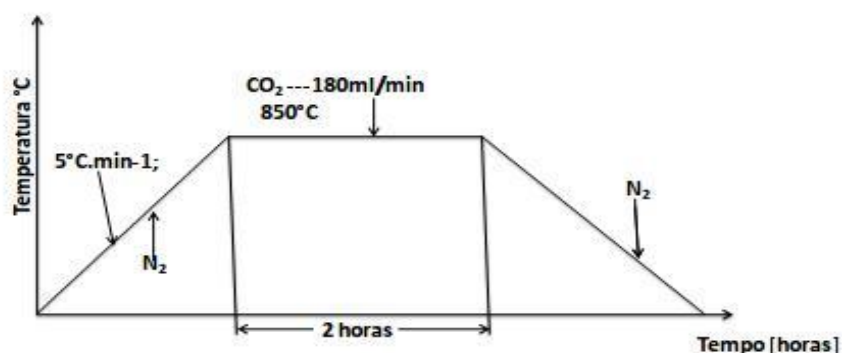


Figura 6. Método de aquecimento das amostras

Em cada experimento, foram preparadas amostras de carvões ativados e amostras de compósitos ativados, com granulometria entre 0,1–2 mm. Todos os ensaios foram feitos sob taxa de aquecimento constante, de 5 °C.min⁻¹, e realizados em atmosfera de N₂, com vazão fixa de 260 ml.min⁻¹ até atingir a temperatura de 850 °C. Ao atingir essa temperatura, foi interrompido o fornecimento do gás N₂ e, imediatamente, foi injetado o gás oxidante CO₂ com vazão de 180 ml.min⁻¹, em um único estágio de carbonização e de ativação. Na etapa de ativação, a vazão do CO₂ foi mantida fixa. A temperatura utilizada para a ativação foi de 850 °C, na presença de um período isotérmico t, que

teve duração de 2 horas. Após o término da isoterma, o fluxo de CO_2 foi interrompido e a amostra foi submetida novamente à atmosfera inerte durante o resfriamento, até atingir a temperatura ambiente. Das amostras de CA obtidas de ORU, só a amostra CA3, foi realizada sob esse modelo as demais tiveram diferentes condições de ativação e fluxo oxidante.

No Quadro 4 é apresentado a nomenclatura das amostras de forma geral.

Quadro 4: Nomenclatura das amostras

Amostras	Componentes (CA-Carvão ativado, CO-Compósito CA da mistura de Bentonita com RSA)
CA1,2,3,4	Orujo RPA, só a amostra 3 nas mesmas condições (Figura 8)
COa1	Mistura de bentonita com RPA
COa2	Mistura de bentonita com RPA em presença de água destilada para facilitar a troca iônica da argila;
COa4, COa5	Mistura de bentonita com RPA em presença de água destilada para facilitar a troca iônica da argila; para diferentes tamanhos de grãos (COa4 de 0,60 até 1,41 mm, COa5 1,41 até 1,68 mm);
COm1,2,3	Mistura de Bentonita com macadâmia em presença de água destilada para facilitar a troca iônica da argila;
COb1,2,3	Mistura Bentonita com bagaço de cana em presença de água destilada para facilitar a troca iônica da argila.

Todas as amostras CO* e CA3 foram realizadas pelo método da Figura 8; as amostras CA 1,2,4 tiveram diferentes fluxo de CO_2 e tempos de ativação.

3.4 MONTAGEM DO SISTEMA EXPERIMENTAL

O sistema experimental utilizado é mostrado na Figura 7:

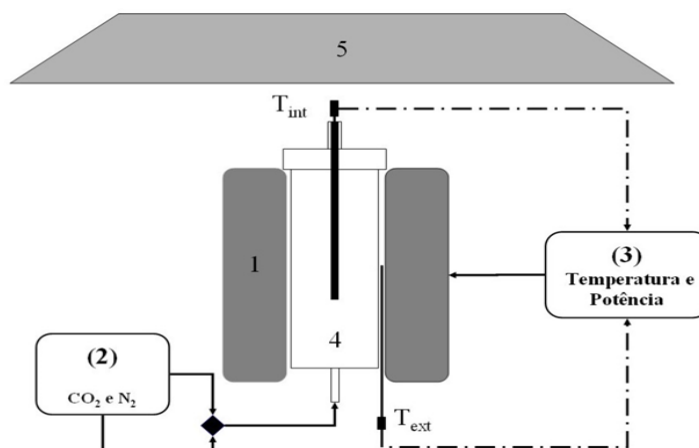


Figura 7. Desenho esquemático do Sistema Experimental

O sistema é constituído de: um forno cilíndrico com 360 mm de altura (1); sistema de controle de fluxo de gases (CO_2 e N_2) controlado por válvulas tipo agulha (2); sistema de controle e programação de temperatura, por meio de um equipamento de marca ECIL®, modelo Watlow 982, com fonte de potência da ECIL®, modelo Din-A-Mite, de 50 A (3); um reator de aço inoxidável 310, com 800 mm de comprimento e 56 mm de diâmetro (4) e um sistema de exaustão de gases (5).

3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram caracterizadas segundo as técnicas apresentadas no referencial teórico. As análises da estrutura porosa foram desenvolvidas utilizando a técnica BET, em atmosfera de N_2 a 77K, para medir a área superficial específica, o volume e o tipo de poros existentes na superfície do material produzido. Foi usado o equipamento Autosorb-1MP, marca *Quanta Chrome*.

A massa específica ou densidade aparente (d_{ap}) foi calculada pela divisão entre a massa da amostra pelo seu volume, incluindo todos os poros contidos na matriz da amostra sólida. Por outro lado, a densidade real (d_r) foi medida por meio da técnica de picnometria de gás hélio, de modo que se referem à massa do sólido descontado os poros internos da amostra. As medidas de d_r foram feitas no equipamento Ultrapicnometer_1000, marca *Quanta Chrome*.

Os ensaios de AI permitem determinar os teores de cinzas, voláteis e conteúdo de carbono fixo. As amostras foram aquecidas até 950°C em porta-amostras em atmosfera inerte, durante 6 horas e durante 12 horas em atmosfera oxidante, medindo-se a massa das mesmas, antes e depois de cada processo de aquecimento. Pelas diferenças de massa, em cada caso, foram determinados os teores de voláteis, de carbono fixo e a quantidade de cinzas, determinados pela Norma ASTM D 5832-98 (ASTM, 2003).

Nas medições por difração de RX (DRX), foram testadas composições do mesmo grupo de amostras que foram utilizadas para o ensaio de adsorção de metais pesados. Foi feita varredura para ângulos entre 10 e 70 °, no equipamento: Difratorômetro de Raios-X, geometria Bragg-Brentano, marca Rigaku, Modelo MiniflexII. Foi usada Radiação Cu-K α =1,540596 Å, com tubo de 35 kV e 15 mA, passo de 0,02 ° e tempo de integração 1s*passo⁻¹.

Nas medições por Fluorescência de RX, foram testadas composições de um grupo de amostras, conforme metodologia usada por Wastowski *et al.* (2010), no equipamento SHIMADZU EDX-7000, com colimador de 10 mm e as seguintes condições de operação: tensão do tubo de 15 KV (Na A Sc) e 50 KV (Ti a U); corrente no tubo de 26 μ A; tempo real de integração 30 segundos sob vácuo e detector de atmosfera de ar.

3.6 ENSAIOS DE REMOÇÃO DE BENZENO

A remoção de benzeno da água foi feita em um sistema de adsorção por meio do uso de papel filtro, fluxo contínuo, em processo de batelada em leito fixo Figura 8. Foram feitos ensaios iniciais para encontrar as condições operacionais e os cálculos da saturação ou de equilíbrio adsorvente-adsorbato, para poder extrair o valor de absorvância do material.



Figura 8. ABSORÇÃO DE BENZENO DILUÍDO EM ÁGUA, EM PROCESSO DE BATELADA EM LEITO FIXO.

A programação feita para efetuar os cálculos foi da seguinte forma: em um primeiro momento, estimaram-se um intervalo de saturação e fez-se um ciclo em uma faixa de pontos possíveis de saturação próxima do nível inferior de concentração da diluição; com esses valores, o programa realiza um ciclo que calcula as diferentes correlações para cada expoente da equação 15 e busca o maior coeficiente de correlação; com o valor do expoente e da concentração, comparou-se o resultado calculado com o real.

Para realizar os testes de adsorção foram preparadas, inicialmente, as diluições de gasolina em água. Em seguida, foram realizadas as medições para determinar as curvas de correlação entre concentração da amostra diluída e a absorvância desta, no Espectrofotômetro FEMTO-800-XI. A Figura 9 mostra as curvas de absorção, usadas na busca do comprimento de onda de maior adsorção de benzeno, presente na gasolina. Foi utilizado o comprimento de onda de 266 nm (assinalada com uma linha na figura). As curvas para a calibração foram forçadas a ser da forma $\text{Concentração} = \text{constante (K)} \times \text{absorvância}$ da amostra, para que, quando a concentração tivesse o valor 0, a absorvância tivesse o mesmo valor. A maior correlação encontrada foi para o valor de K de 0,03072.

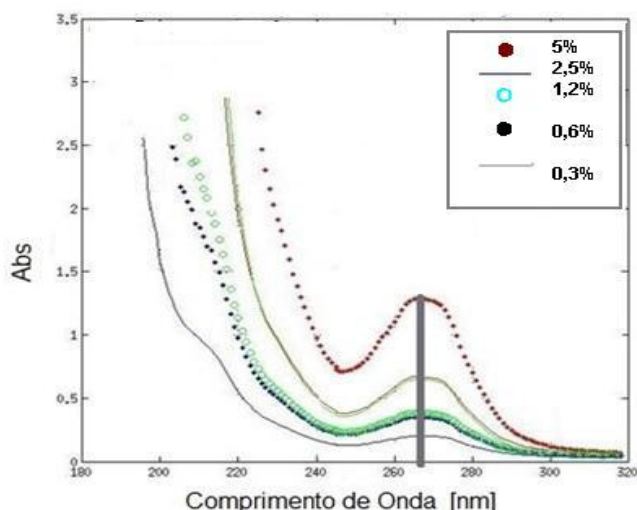


Figura 9. CURVAS DE ABSORÇÃO DE BENZENO DILUÍDO EM ÁGUA.

Foi realizado também um ensaio de adsorção em leito fixo, durante 24 horas, de caráter qualitativo, para a remoção de hidrocarbonetos das águas residuais de um posto de gasolina. O Ensaio foi desenvolvido em fluxos com diluição de gasolina, passando por papel de filtro, em que se encontra o CA, determinando-se o tempo de saturação e a quantidade adsorvida. Para este ensaio foi desenvolvido um software para processamento dos dados e o cálculo da concentração de saturação. Os ensaios de remoção de benzeno foram realizados em intervalo de 24, 48 e 72 horas. As amostras foram preparadas a partir de diluição de gasolina em água, e inseridas em na diluição 1 g do material adsorvente, foram extraídos em quantidade necessária para a medição no espectrômetro.

3.7 ENSAIOS DE REMOÇÃO DE METAIS PESADOS

Para caracterização das amostras usadas na remoção de metais pesados, foi utilizado o equipamento Espectrofotômetro de Absorção Atômica - EAA (marca Varian, modelo AA1275). A contaminação por Cu, Pb e Ni, das amostras da Tabela 13 foi realizada por meio do uso sulfatos e óxidos dos compostos diluídos em água nas proporções 50 mg.L^{-1} , 20 mg.L^{-1} e 20 mg.L^{-1} respectivamente. Para 50 mL destas diluições foi utilizado 1 g das amostras por 2 horas, depois foram aquecidas as amostras durante 2 horas a $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Depois foi detectado o teor destes compostos pelo (EAA), com o seguinte procedimento. Foi colocado em um béquer 1 g da amostra, e adicionados 20 mL de água régia, seguido de aquecimento até eliminar os vapores nitrosos, filtração em um balão de 50 mL e, finalmente, realizadas as leituras dos metais no EAA. As condições para análises estão descritas resumidamente no Quadro 5. Os padrões utilizados foram da marca Merck, em forma de ampolas Titrisol.

Quadro 5: Condições para análises por espectrofotometria de absorção atômica

Cobre	Comprimento de onda: 324,7 nm, Corrente: 5 mA
Chumbo	Comprimento de onda: 217,0 nm, Corrente: 5 mA
Níquel	Comprimento de onda: 232,0 nm, Corrente: 3 mA

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, são apresentados os resultados das análises, a preparação das amostras e ensaios de remoção, apresentando primeiro as propriedades físicas macroscópicas, como análise imediata (conteúdo de cinzas, carbono fixos e voláteis), *grau de burn off*, rendimento, densidade das amostras e análise termogravimétrica. Os resultados da caracterização de um conjunto de amostras por difração de RX e fluorescência de RX. Em seguida, são apresentados os resultados das análises das isotermas pelos diferentes modelos (BET, Scatchard e GAB), os ensaios da remoção de benzeno e metais pesados.

4.1 PROPRIEDADES FÍSICAS MACROSCÓPICAS

As análises macroscópicas são: a análise imediata (AI), as análises termogravimétricas (TGA), análises de densidade real e aparente, *grau de burn off* e rendimento das amostras.

4.1.1 ANÁLISE IMEDIATA (AI)

A Tabela 2 mostra os resultados dos ensaios de AI. O conteúdo de voláteis e carbono fixo foi maior no caso dos materiais compostos por RPA, comparados aos compósitos de argila+RSA. Por outro lado, foi menor o conteúdo das cinzas, o que é justificado devido à maior quantidade de materiais orgânicos que compõem o ORU.

Tabela 2 Conteúdo de voláteis, carbono fixo e cinzas das amostras [%].

Amostra	Voláteis [%]	Carbono Fixo [%]	Cinzas [%]
CA2	19	78	3
CA3	19	78	3
COa1	9	50	41
COa2	9	51	40
COa4	10	63	27
COa5	9	65	26
COM1	9	55	36
COM2	9	59	32
COM3	9	57	34
COb1	8	50	42
COb2	10	58	32
COb3	9	43	48

4.1.2 GRAU DE *BURN OFF* E RENDIMENTO

O rendimento em massa (η) corresponde à quantidade da massa final, após as etapas de pirólise e de ativação, tendo-se como referência a quantidade de massa inicial da matéria prima utilizada. Por outro lado, o grau de *burn off*, que representa a “taxa de queima” da amostra, também é calculado por meio da relação entre as massas final e inicial da ativação. Assim, a Tabela 3 mostra os resultados do rendimento e do *grau de burn off*, dos diversos ensaios realizados.

No caso dos compósitos, misturas entre RSA+bentonita, o rendimento foi praticamente o dobro do resíduo sólido. O que pode representar uma vantagem na geração de materiais porosos, tendo se em visto a mistura resulta em maior rendimento do material.

Tabela 3 Resultados dos ensaios de pirólise/ativação das amostras.

Amostra	T [°C]	η [%]	<i>Grau de burn off</i> [%]
CA2	850	12,00	88,00
CA3	850	22,33	77,67
CA3	850	20,00	80,00
COa1	850	57,65	42,35
COa2	850	57,14	42,86
COa3	850	57,14	42,86
COa4	850	54,22	45,78
COa5	850	58,57	41,43
COm1	850	56,80	43,20
COm2	850	56,80	43,20
COm3	850	56,80	43,20
COb1	850	54,65	45,35
COb2	850	54,65	45,35
COb3	850	54,65	45,35

4.1.3 DENSIDADE APARENTE (D_{AP}) E DENSIDADE REAL (D_R)

A Tabela 4 mostra os resultados das medidas de d_{ap} e d_r das amostras produzidas.

Os resultados das medidas da d_{ap} das amostras CA estão próximos de $0,30 \text{ g.cm}^{-3}$. Observa-se maiores variações para as medidas da d_{ap} para as amostras de CO, com máximo de $0,40 \text{ g.cm}^{-3}$ para a amostra COm3. De modo proporcional, observa-se variações similares para as medias da d_r , exceto no caso das amostras da mistura de bagaço, que pode ser justificado devido a própria característica deste resíduo sólido, que possui valores inferiores de d_{ap} e d_r .

Tabela 4. Densidades aparente e real das amostras.

Amostra	d_{ap} [gcm⁻³]	d_r [gcm⁻³]
CA2	0,29	0,44
CA3	0,26	0,33
CA4	0,30	0,38
COa1	0,34	0,42
COa2	0,27	0,35
COa3	0,30	0,46
COa4	0,37	0,43
COa5	0,38	0,46
COM1	0,28	0,36
COM2	0,26	0,35
COM3	0,40	0,45
COb1	0,13	0,17
COb2	0,13	0,15
COb3	0,12	0,15
Pó de Bentonita		0,28
Pedra de Bentonita		0,88
Macadâmia		0,26
Bagaço de cana 0,6<TG<1,41		0,10
Bagaço de cana 1,41<TG<1,61		0,07

Estas magnitudes são importantes por que também podem oferecer uma ideia do volume de poros presente no material, como a diferença das densidades, estas diferenças oscilaram entre 0,03 e 0,08 cm³.g⁻¹ o que coincide com os resultados na Tabela 5, a magnitudes V_m (volume total de poros).

4.1.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise TGA consiste de experimentos no sentido de promover a degradação térmica dos materiais em atmosferas inertes e oxidantes e em condições controladas de temperatura e taxa de aquecimento. A fim de conhecer o comportamento do material com o aquecimento, para selecionar a temperatura, taxa do aquecimento do processo de pirólise e ativação. A Figura 10 apresenta o perfil da curva de perda de massa com o aumento da temperatura TGA da

amostra de RPA em atmosfera de N_2 e a curva DTG, que é derivada do termograma (primeira derivada da curva TGA).

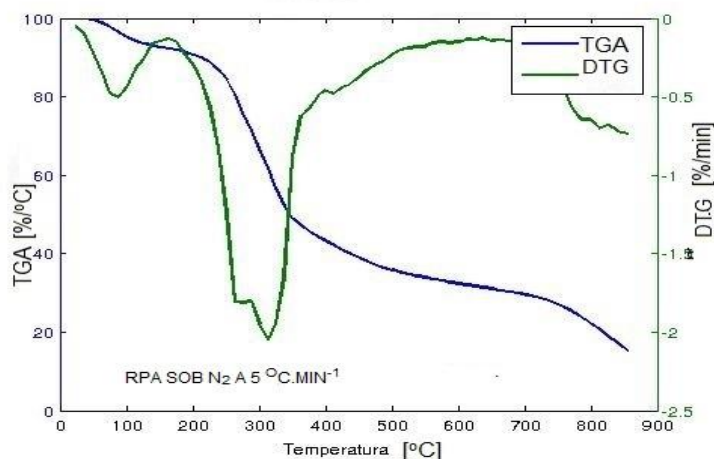


Figura 10. CURVAS TGA E DTG DA AMOSTRA DE RPA.

Observa-se que, inicialmente, a perda de massa do material ocorre devido à perda de umidade até a temperatura de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Posteriormente, entre os $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ocorre a perda de material orgânico, que corresponde à degradação de componentes, como a hemicelulose, e a celulose. O material remanescente corresponde ao carbono fixo, que pertence à matriz carbonosa. Estes resultados estão de acordo com os reportados na literatura, em relação aos materiais de RSA, segundo Al-Khalid *et al* (1998), Baçaoui *et al* (2001), Lafi (2001) e Badie *et al* (2002). Estes autores afirmam também que a maior quantidade de microporos são obtidas a temperaturas de carbonização entre 800 e $850\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A Figura 11 apresenta o resultado da análise termogravimétrica TGA juntamente com a curva DTG, para a amostra de bentonita. Observa-se também que a maior perda de massa ocorre até $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, devido à perda de umidade. Pode observar-se, que a maior perda de massa é devido a perda da umidade. Depois aparecem duas mudanças de comportamento da perda de massa, devido as trocas dentro as configurações cristalinas, como podem ser de quartzo baixo a cristobalita etc.

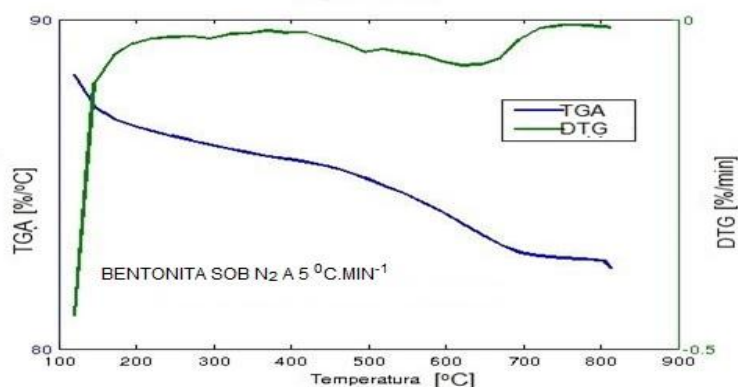


Figura 11. CURVAS TGA E DTG DA AMOSTRA DE BENTONITA

4.2 PROPRIEDADES FÍSICAS MICROSCÓPICAS

As propriedades físicas microscópicas correspondem às propriedades da estrutura porosa, determinadas por meio das isotermas, que são: área superficial específica, volume de poros e a distribuição de poros, assim como, pelas análises de difração de RX (DRX) e fluorescência de RX.

4.2.1 ANALISES DAS ISOTERMAS

Inicialmente foram feitos os levantamentos das isotermas de adsorção de N_2 pelas amostras ativadas, realizadas com a equipamento Autosorb-1 com N_2 a 77K e, são mostradas nas figuras 12 e 13.

Por exemplo, nas Figuras 12 e 13, os casos CO mostram um tipo de histerese característica de um material, mistura de bentonita com RSA, com predominância de microporos e a presença de mesoporos, isoterma que pode estar entre a classificação IIb ou IVa, em que a histerese está bem definida, o que é típico da presença de mesoporosidade. Essa histerese pode-se classificar entre tipo H3 e H4. Realmente as amostras apresentam óxidos cristalinos e micro e mesoporosidade. Vale ressaltar que a histerese nas isotermas é o fenômeno que ocorre quando o adsorbato tem mesoporos e para pressões maiores a $0,4 p.p_0^{-1}$ o volume da adsorção é diferente do volume da desorção. No caso CA da Figura 12 não observa-se histerese.

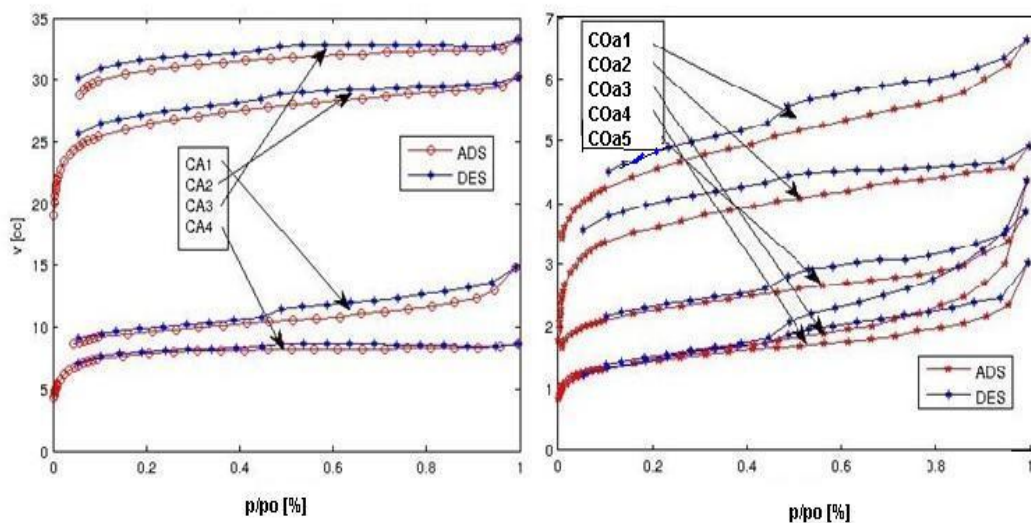


Figura 12. ISOTERMAS DAS AMOSTRAS, CA 1,2,3,4 E COA 1,2,3,4 E 5

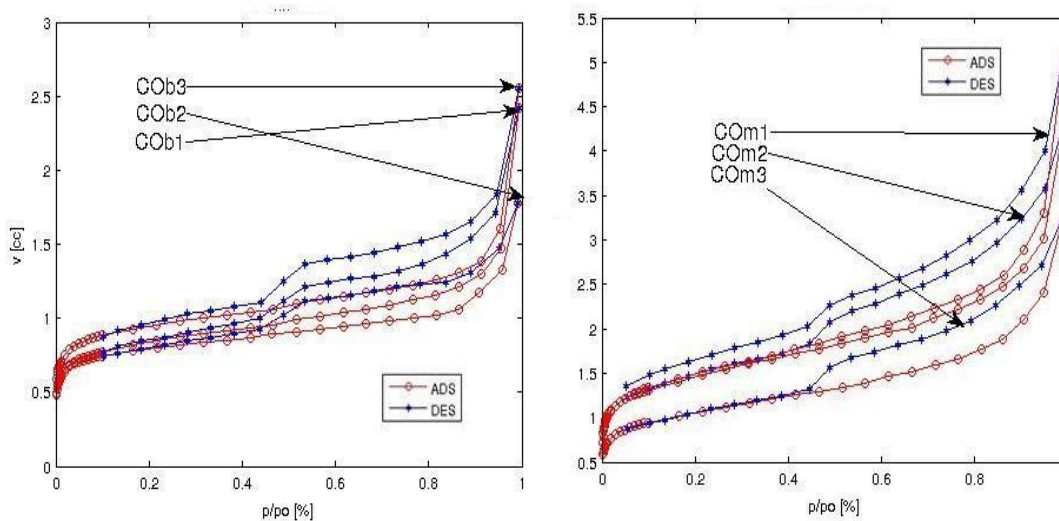


Figura 13. ISOTERMAS DAS AMOSTRAS, COB 1,2,3 E COM 1,2,3

Por exemplo, nas Figuras 12 e 13, os casos CO mostram um tipo de histerese característica de um material, mistura de bentonita com RSA, com predominância de microporos e a presença de mesoporos, isoterma que pode estar entre a classificação IIb ou IVa, em que a histerese está bem definida, o que é típico da presença de mesoporosidade. Essa histerese pode-se

classificar entre tipo H3 e H4. Realmente as amostras apresentam óxidos cristalinos e micro e mesoporosidade. Vale ressaltar que a histerese nas isotermas é o fenômeno que ocorre quando o adsorbato tem mesoporos e para pressões maiores a $0,4 p.p_0^{-1}$ o volume da adsorção é diferente do volume da desorção. No caso da Figura 12 não observa-se histerese.

Na Tabela 5 são mostrados os dados relativos aos parâmetros da estrutura porosa dos materiais que foram determinados por meio das análises BET. Foram calculados os valores da área superficial específica, volume de poros e diâmetro médio de poros das amostras.

Tabela 5. Análise BET das amostras

Amostra	S-BET [m ² .g ⁻¹]	S-BJH [m ² .g ⁻¹]	S-ext [m ² .g ⁻¹]	S-micro [m ² .g ⁻¹]	Vm-BJH [cm ³ .g ⁻¹]	Vm [cm ³ .g ⁻¹]	dP [nm]
CA1	99	31	15	84	0,03	0,06	2,4
CA2	210	42	18	192	0,03	0,09	1,8
CA3	297	46	8	289	0,03	0,1	1,7
CA4	179	78	20	158	0,03	0,08	1,9
COa1	56	22	13	44	0,03	0,06	2,3
COa2	25	12	10	15	0,01	0,02	3,4
COa3	15	12	9	9	0,02	0,02	5,8
COa4	15	12	10	6	0,02	0,02	5,7
COa5	93	45	20	73	0,02	0,03	2,8
COm1	37	29	21	16	0,04	0,05	5,2
COm2	27	24	18	9	0,04	0,04	6,3
COm3	26	16	16	10	0,04	0,04	5,4
COb1	31	16	12	19	0,03	0,04	4,5
COb2	31	14	10	21	0,02	0,03	3,7
COb3	31	17	13	18	0,03	0,04	4,5

S-BET: Área de superfície pelo modelo BET; S-BJH: Área de superfície pelo modelo BJH (desorção); S-ext: Área de superfície externa pelo modelo T-plot; S-micro: Área de superfície dos microporos pelo modelo T-plot; Vm-BJH: Volume de poros modelo BJH; Vm: Volume dos microporos; dP: Diâmetro médio do poro.

As amostras produzidas a partir do ORU apresentaram uma área BET com maiores valores de área de microporos e, em contrapartida, menores valores de raio de poros. Estas amostras foram feitas em condições diferentes, exceto a amostra CA3 que foi realizada em condições similares às CO. Isto aconteceu por que primeiro foram realizados diferentes ensaios de obtenção de CA a partir de RPA e depois foi desenhado o experimento com as misturas para a temperatura de 850 °C para as diferentes misturas de RSA com bentonita para gerar compósitos com maior massa final.

No comportamento das amostras CO observa-se que as amostras COa1 e COa5, tiveram um comportamento diferente em relação às outras amostras, sendo que a amostra COa5 foi feita com grãos menores. No entanto, o tamanho de grão não foi uma variável controlada durante a preparação da maioria das amostras. Em geral, o tamanho de grão encontra-se em uma faixa entre 1 mm - 2 mm.

É importante ressaltar que as amostras CO apresentaram uma maior presença de mesoporos e o diâmetro médio de poros é superior a 3 nm, chegando ao valor de 6,7 nm, que é resultante da presença da argila.

4.2.2 ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA, VOLUME DE POROS E A DISTRIBUIÇÃO DE DIÂMETRO DE POROS.

A área superficial específica, o volume e a distribuição de poros são obtidos por meio das isotermas de adsorção das amostras e calculados pelos modelos de análises BET, BJH, Montecarlo, utilizando as equações 7,8, 12, e 13.

A Figura 14 mostra detalhadamente, a distribuição de poros de diversas amostras produzidas pelo modelo DFT. Observa-se que a maioria das amostras apresenta concentração dos poros entre os 1 e 1,5 nm, o que permite classificá-las com predominância de micro e mesoporos. As amostras provenientes de RPA, amostras CA1-2-3, apresentam distribuição de poros de forma mais concentrada, abaixo de 1,0 nm, sem presença de mesoporos. As amostras em forma de compósitos também apresentam estreita distribuição de

poros, abaixo de 1,0nm, no entanto possuem valores de área superficial específica inferiores às amostras de origem de RSA.

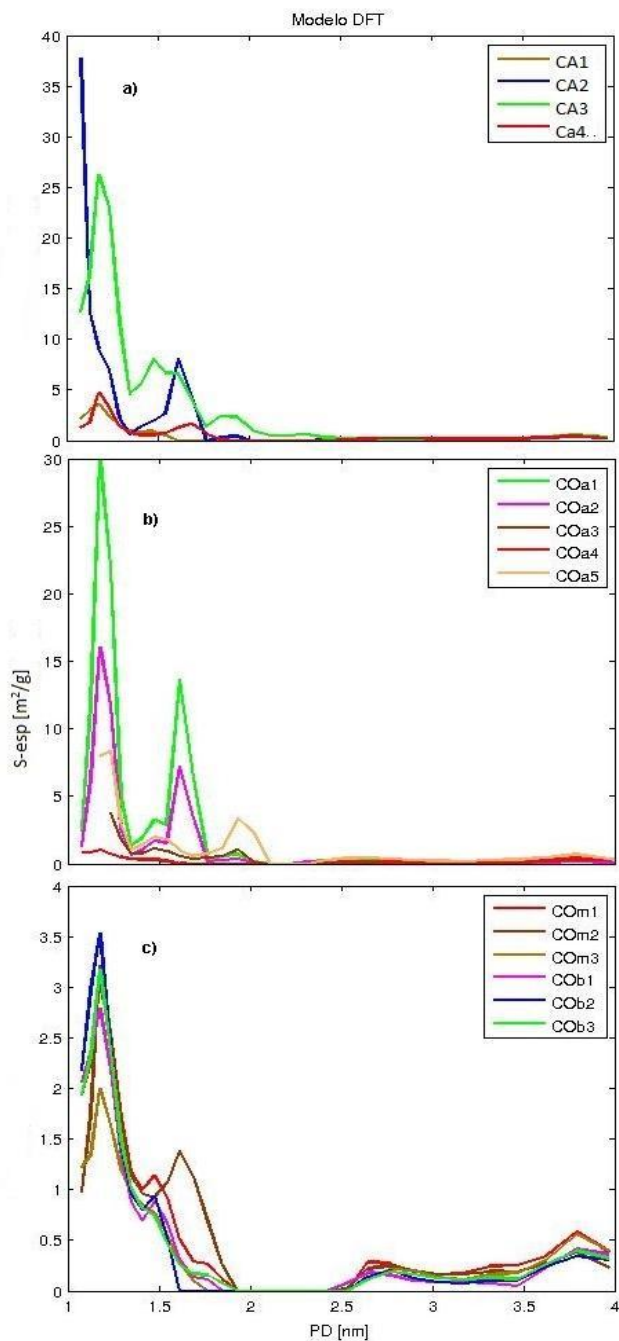


Figura 14. Distribuição de poros pelo modelo DFT: a) amostras CA, b) amostras COa e c) amostras COM e COB.

4.2.3 RESULTADOS DO CÁLCULO PELO MODELO BET-SCATCHARD E GAB

O modelo Bet-Scatchard permite conhecer o comportamento da constante da adsorção para diversos intervalos de pressões. Também, permite calcular o volume da monocamada e a constante de adsorção **C** de forma separada, por meio da equação 15. Isto tem a vantagem que se pode conhecer como varia a constante **C** durante o intervalo antes do ponto de inflexão (Figura 14), e o valor do potencial ΔH (Tabela 6).

A Tabela 6 mostra os resultados dos parâmetros da estrutura porosa, calculados pelo método BET-Scatchard.

Tabela 6. Variáveis calculadas pelo método BET-Scatchard.

Amostra	v_m [cm ³ .g ⁻¹]	Inflexão [%(p.p _o ⁻¹)]	Constante C	ΔH [KJ.mol ⁻¹]
CA1	7,0	0,10	1400	4,66
CA2	3,0	0,10	1080	4,47
CA3	3,2	0,16	679	4,17
COa1	12,8	0,09	674	4,17
COa2	9,0	0,16	504	5,45
COa3	6,8	0,08	1178	4,53
COb1	7,9	0,09	1308	4,60
COb2	6,9	0,08	3645	5,25
COb3	7,1	0,09	691	4,18
COm1	12,1	0,08	313	3,68
COm2	12,7	0,10	186	3,34
COm3	8,9	0,16	2895	5,10

v_m : volume da monocamada

l: valor da pressão relativa para o ponto de inflexão.

C: constante de adsorção.

ΔH : variação de potencial H

A Figura 15 mostra os gráficos resultantes do cálculo da constante **C** para as amostras preparadas, que não têm o mesmo comportamento da literatura. Comparados aos resultados de Armatas *et al.* (2005). Observa-se que, para a maioria dos compósitos, apresenta distribuição irregular, sobretudo para as amostras de misturas de bentonita+ (RSA).

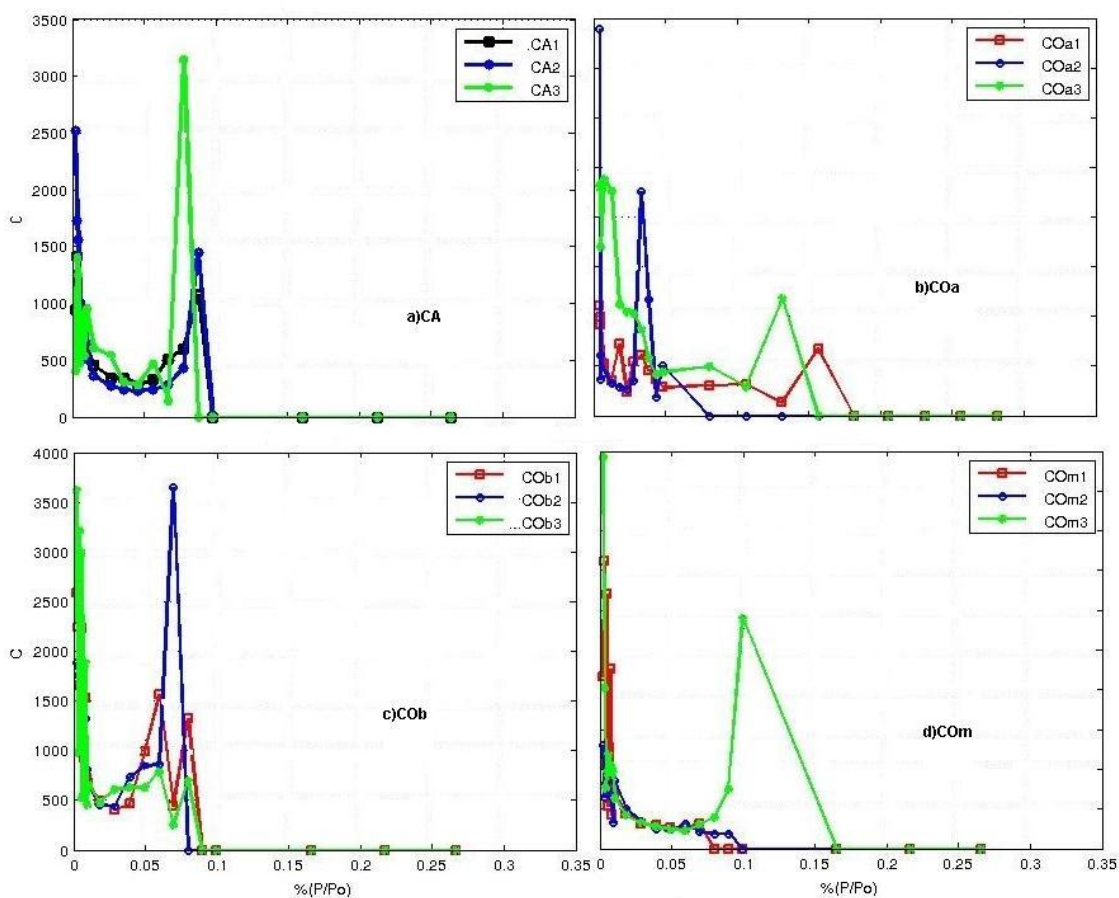


Figura 15. DISTRIBUIÇÃO DE C PARA CADA AMOSTRA PELO O MODELO BET_SCARTCHARD: A) CA; B) COA; C) COB E D) COM.

A Tabela 7 mostra os resultados do cálculo da constante C para as amostras preparadas por meio dos modelos BET, Scatchard e GAB. Para o caso do modelo GAB, foi desenvolvido um software em Matlab12 que calcula, usando a equação 10 (para uma faixa de valores da constante f (0,6-1,4, e as demais variáveis: V_m , C e ΔH)).

Os dados mostram que os valores das áreas calculados por meio do modelo GAB são maiores, o que coincide com a equação 10 e o encontrado por Timmermann (2003). A Figura 16 mostra a comparação dos ajustes para uma amostra (caso CA3), geralmente não se observou grandes diferenças entre os ajustes com relação à isoterma original, a exceção do modelo BET-Scatchard, que por ser um modelo, pontual, apresentou maior separação da isoterma

original na maioria dos casos, os casos estiveram com um coeficiente de correlação R^2 de 98%.

Tabela 7. Variáveis calculadas pelo método BET, BET-Scatchard, e GAB

Modelo	BET		SCATCHARD		GAB	
	Vm [cm ³ .g ⁻¹]	S-esp [m ² .g ⁻¹]	Vm [cm ³ .g ⁻¹]	S-esp [m ² .g ⁻¹]	Vm [cm ³ .g ⁻¹]	S-esp [m ² .g ⁻¹]
COa1	8,8	40,1	12,8	57,1	10,1	46,3
COa2	6,4	29,4	9,0	41,2	10,3	47,2
COa3	8,1	36,9	6,8	31,1	6,4	29,2
COa5	8,1	36,9	6,8	31,1	6,4	29,2
COb1	7,8	35,5	7,9	36,0	9,3	42,5
COb2	6,6	30,1	6,9	31,4	6,7	30,4
COb3	6,6	29,9	7,1	32,3	7,1	32,6
COM1	11,4	52,0	12,1	55,3	12,7	58,0
COM2	11,1	50,8	12,7	58,0	13,2	60,1
COM3	11,4	52,0	8,9	40,7	9,5	43,2

Os valores calculados para f , para o modelo GAB, estiveram entre 0,7 e 1. Timmermann (1989) afirma que não devem existir valores de f menores que 1, valor que corresponderia com os resultados de BET, mas Andrade *et al* (2011), obtiveram valores superiores a 1 para certos compostos.

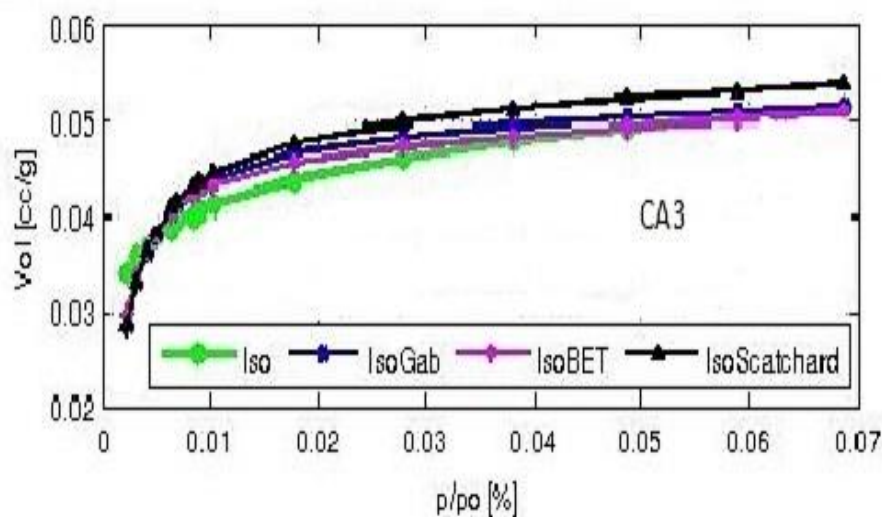


Figura 16. AJUSTE DAS ISOTERMAS PELOS MODELOS GAB, BET E SCARTCHARD.

4.3 RESULTADOS DA ANÁLISE DE RX E DE FLUORESCÊNCIA DE RX

As mesmas amostras utilizadas para a adsorção de Cu, Pb e Ni foram analisadas pelo método de DRX, no sentido de determinar a forma da estrutura é amorfa ou cristalina. Os resultados são apresentados, de forma resumida, na Figura 17 e, foi selecionado um conjunto parecido de amostras para a análise de fluorescência de RX.

4.3.1 ANÁLISE POR DRX

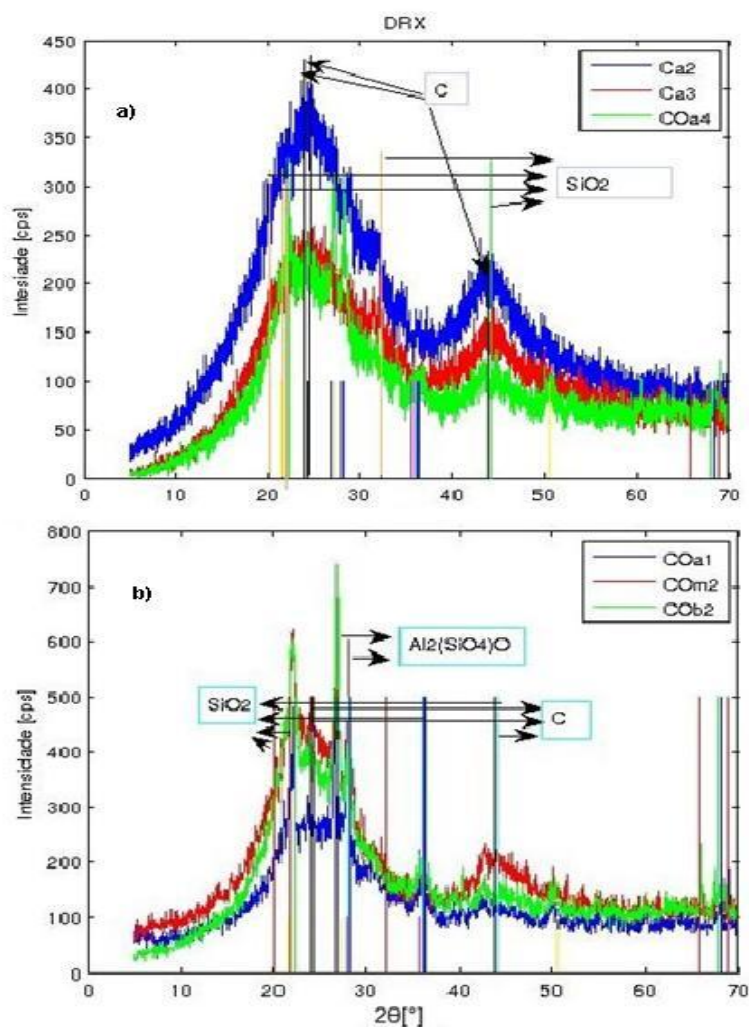


Figura 17. VARREDURA DE DRX DAS AMOSTRAS A) CA2, CA3, COA4 B) COA1, COM2, COB2

Deve-se ressaltar que, em certo grau, a estrutura cristalina da argila se manteve. Em geral, nas amostras têm-se uma modificação da estrutura do quartzo, o que se apresenta nas amostras COa4 e COb2, em que se encontrou uma maior modificação da estrutura e várias modificações da Cristobalita, como uma variante estrutural diferente do quartzo.

A Tabela 8 apresenta os resultados quantitativos obtidos a partir dos difratogramas da Figura 17.

Tabela 8. Resultados obtidos pela varredura de DRX

2 θ [°]	D[nm]-n	Índice (hkl)	Composto	Mineral
20.3	0.4-3	2,0,1	SiO ₂	Tridimita alta, syn
21.5	0.4-8	0,0,0	SiO ₂	Oxido-silício
21.7	0.4-4	1,1,1-1,0,0	SiO ₂	Cristobalita-beta (alto), Quartz baixo
22.1	0.4-19	0,0,0	SiO ₂	Oxido-Silício
22.2	0.4-3	1,0,1-1,0,0-1,1,0	SiO ₂	Quartzo,Cristobalita,Moganita
23.9	0.4-4	1,0,2-0,0,5-2,0,0	SiO ₂ , C	Cristobalita,Carbno,Moganita
24.3	0.4-17	0,0,2	SiO ₂ , C	Tridimita alta,Syn,
26.7	0.3-2	1,2,0	Al ₂ (SiO ₄),SiO ₂	Similanita
26.8	0.3-5	2,0,0	Al ₂ (SiO ₄)O	Silicato de Óxidodialuminum , Kyanite
26.8	0.3-15	0,1,1	SiO ₂	Quartzo baixo, syn
27.1	0.3-6	1,1,-2	SiO ₂	Mogaita
27.8	0.3-5	2,1,0	Al ₂ (SiO ₄)O	Similanita
28.0	0.3-3	1,1,1	Al ₂ (SiO ₄)O	Silicato de Óxidodialuminum , Kyanite
28.1	0.3-7	0,1,1	SiO ₂	Cristobalita-beta
28.2	0.3-6	1,0,1-1,1,1	SiO ₂	Quartzo,Cristobalita,
32.2	0.2-8	3,1,2	SiO ₂	Tridimita alta,syn
35.6	0.2-5	2,2,0	Al ₂ (SiO ₄)O,SiO ₂	Similanita
35.9	0.2-4	0,1,2	Al ₂ (SiO ₄)O	Silicato de Óxidodialuminum , Kyanite
36.1	0.2-12	1,1,0-2,2,0	SiO ₂	Cristobalita-beta, Quartzo baixo, syn
36.4	0.2-3	1,1,2	SiO ₂	Cristobalita
44.0	0.2-7	9,1,1	SiO ₂ , C	Tridimita alta,syn
44.3	0.2-19	0,2,2	Al ₂ (SiO ₄)O	Silicato de Óxidodialuminum , Kyanite
50.5	0.2-9	2,2,3	SiO ₂	Mogaita
65.9	0.1-4	4,03	SiO ₂	Cristobalita-beta
68.0	0.1-8	1,1,3	SiO ₂	Quartzo,alfa
68.4	0.1-3	4,3,1-1,2,2	SiO ₂	Cristobalita-beta, Quartzo baixo, syn
68.4	0.1-7	2,1,4	SiO ₂	Cristobalita,
68.9	0.1-8	1,1,2	SiO ₂	Oxido-Silício

Legenda (2 θ [°] - Ângulo, D[nm]-n - distancia basal, Índice (hkl) - índices de Milher, composto, mineral)

Em alguns casos, como em COa3 e COa4, ainda tem-se carbono, o qual pode ser procedente das azeitonas ou de alguma modificação de um óxido na troca

catiônica. Não se dispõe de análises anteriores à preparação das amostras. Porém, um resultado interessante é o fato de ainda se ter a presença de rede cristalina, e isso pode ser uma fonte para a obtenção de novos carvões ativados, e a busca de melhores combinações, de forma tal que a estrutura cristalina e a rede de poros representem a base para a filtração.

Da Tabela 8 e a Figura 16 observa-se que as amostras apresentam as características:

Amostra CA2: fração amorfa elevada (carbono amorfo ou muito deformado). Não foram observados picos característicos de substâncias cristalinas.

Amostra COa3: a amostra apresentou alto conteúdo de carbono, e diferentes formas de óxido de silício, tridimita alta o β , que possui uma rede cristalina (RC) hexagonal, *syn*, que é variante sintética de quartzo e dióxido de silício puro, como se mostra na Figura 17.

Amostra COa4: A amostra apresentou maior polimorfismo que a amostra anterior, Cristobalita que possui uma RC tetragonal; Quartzo com RC hexagonal, Moganita de RC monoclinica, Carbono com RC cúbico, essa amostra apresentou um maior polimorfismo.

Amostra COa1: a amostra apresentou conteúdo de Similanita que possui um RC ortorrômbica, óxido de silício muitas variantes de RC, principalmente hexagonal.

Amostra COM2: a amostra apresentou conteúdo óxido de silício. Óxido de alumínio 4, kyanita que possui um (RC) triclinica.

Amostra COb2: a amostra apresentou conteúdo Cristobalita beta que possui uma (RC) isométrica, quartzo baixo com RC ortogonal.

4.3.2 ANÁLISE POR FLUORESCÊNCIA DE RX

As análises de fluorescência de RX das amostras são mostradas nas figuras 18, 19, e 20. A Tabela 9 apresentam os compostos: K, P, S, Rh, Ca, Fe, Cu, Br, Rb, Sr, Si, Ar e Y são mostrados a seguir.

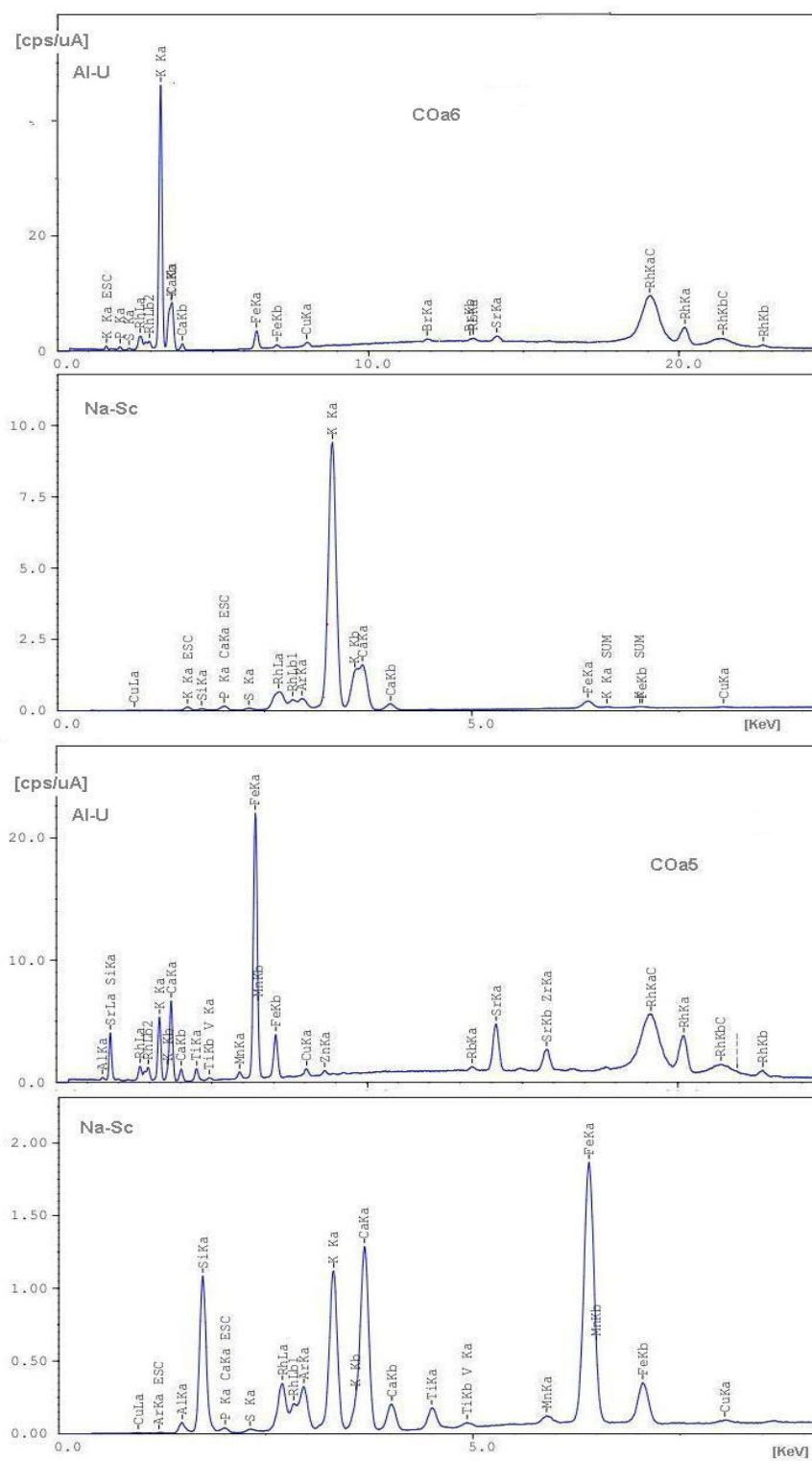


Figura 18. FLUORESCÊNCIA DE RX DA AMOSTRA COA6 E COA5

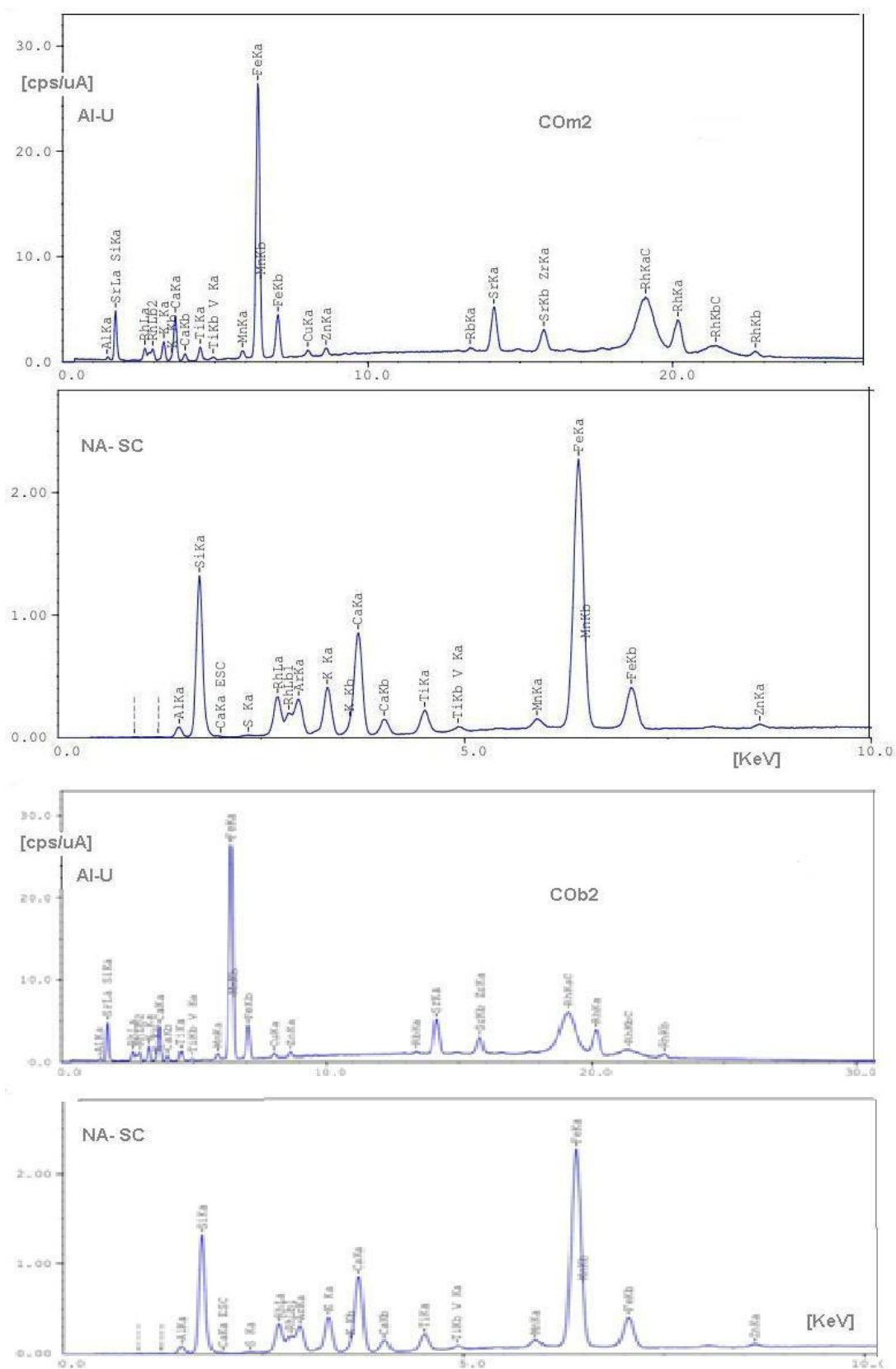


Figura 19. FLUORESCÊNCIA DE RX DA AMOSTRA COM2 E COM2

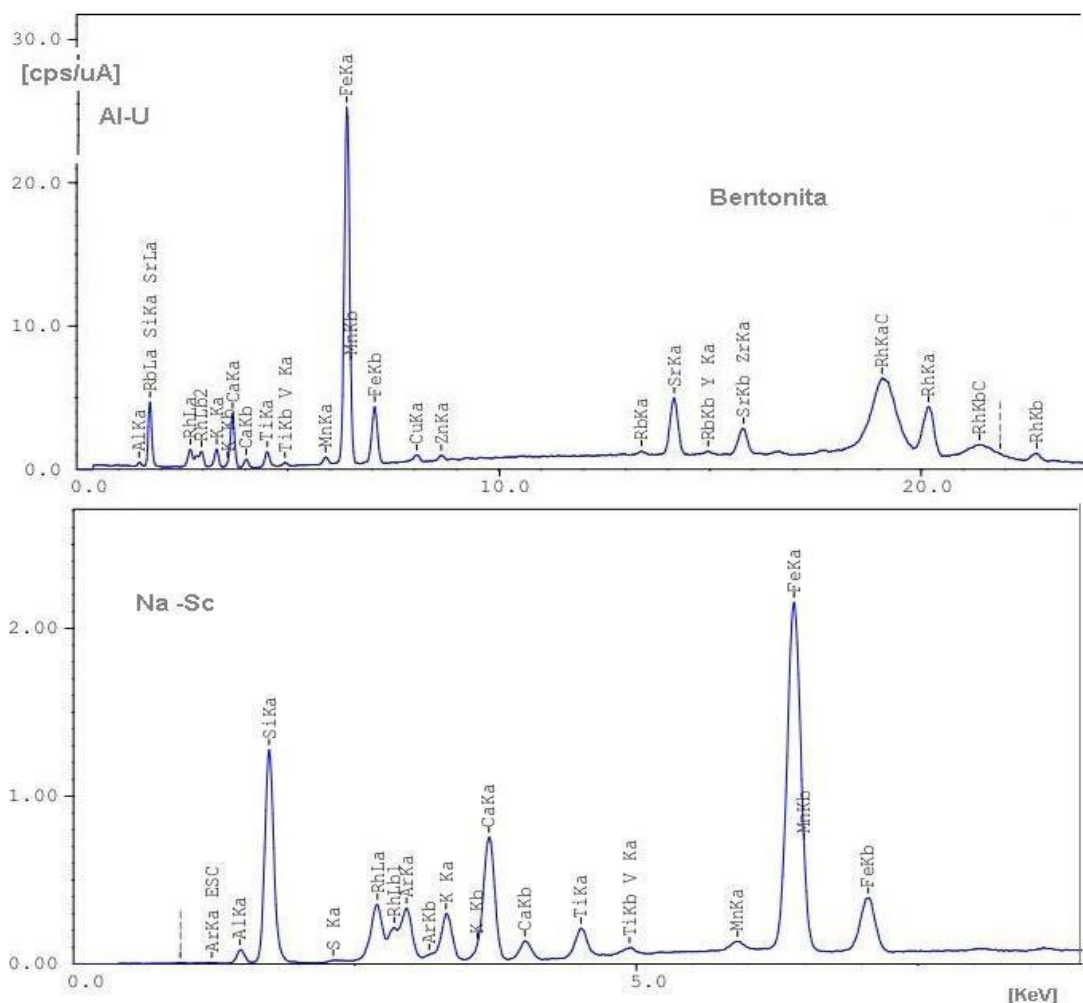


Figura 20. FLUORESCÊNCIA DE RX DA AMOSTRA BENTONITA

Como se pode observar, as amostras apresentaram diferentes modificações na estrutura cristalina, a maioria delas são modificações do quartzo, como a cristobalita. Na amostra COa5, tem-se diferença do conteúdo de Si, Al, Fe, CA e K em comparação com as demais amostras e a bentonita. O que indica que existe uma possibilidade de que antes da pirólise ocorreu uma troca catiônica. Não se dispõe de análises anteriores à preparação das amostras.

Tabela 9 Resultados obtidos por fluorescência

Composto	Concentração por amostras [%]				
	COa6	COa5	COm2	COb2	Bentonita
Si	69,83	55,77	66,82	67,18	68,86
Al	23,56	12,7	13,65	12,87	13,12
Fe	1,59	6,38	6,54	6,91	6,59
Ca	1,95	11,23	6,7	6,94	6,32
K	2,06	11,28	4,08	3,74	3,06
Ti	-	0,9	0,94	1	0,91
P	-	0,38	-	-	-
Sr	0,16	0,38	0,36	0,27	0,36
S	0,32	0,32	0,18	0,35	0,21
Mn	-	0,21	0,25	0,26	0,19
Zr	-	0,13	0,13	0,09	0,12
Cu	0,28	0,12	0,1	0,16	0,09
Zn	-	0,06	0,1	0,08	0,05
V	-	0,05	0,05	0,06	0,06
Rb	0,08	0,03	0,02	0,02	0,02
Y	-	-	-	-	0,02
Br	0,11	-	-	-	-

4.4 RESULTADOS DOS ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE BENZENO

Neste tópico, são apresentados os principais resultados relativos à aplicação dos materiais adsorventes produzidos, especialmente para remoção de benzeno em água.

4.4.1 ENSAIO DE REMOÇÃO EM PROCESSO DE BATELADA EM LEITO FIXO

A Tabela 10 mostra os resultados dos ensaios de remoção de benzeno para o conjunto de amostras selecionadas. Nesse caso, os ensaios foram feitos em fluxo contínuo do fluido, em um leito fixo de material adsorvente. A vazão usada foi de 50 ml/min, mantida constante por meio de uma bomba peristáltica.

Tabela 10. Resultados da adsorção de benzeno em batelada.

Amostra	R ² [%]	n	Qads[%]
CA1	99	2,1	49
CA3	99	1,8	48
COa1	98	1	50
COa2	99	1,8	53
COa3	99	2,1	50
COm1	99	0,6	51
COm2	99	1	57
COm3	99	0,9	44
COb1	99	1	46
COb2	98	1	57

Qads: Quantidade adsorvida pelo CA[%] 100% é equivalente a [2,5 gg⁻¹];
R² coeficiente de correlação do ajuste
n expoente da equação cinética, equação 15

4.4.2 ENSAIO DE REMOÇÃO EM TEMPOS DE 24 A 72 HORAS EM LEITO FIXO.

Na Tabela 11, é apresentada os resultados dos ensaios realizados em tempos fixos, de 24h, 48h e de 72h para a adsorção de benzeno presente em água. Neste caso, as diluições utilizaram-se 1g de amostra adsorvente em 50 g da diluição. A adsorção de 98% equivale a uma adsorção de 2,5 g.g⁻¹, o que é superior ao resultado obtido por GARCIA *et al* (2011), o resultado deles e equivalente a 0,14 g.g⁻¹, Moura (2012) que foi 1,15 mg.g⁻¹ e o resultado de Asenjo (2012) de 1,2 g.g⁻¹.

Tabela 11. Resultados da adsorção de benzeno forma descontínua (leito fixo)

Amostra	Qads24horas[%]	Qads48horas[%]	Qads72horas[%]
CA1	19	36	77
CA2	35	45	75
CA3	41	57	89
COa4	63	74	98
COa5	59	74	97
COm2	49	71	97
COb2	53	72	96

Qads24: Quantidade adsorvida pelo CA[%] em 24horas
 Qads48: Quantidade adsorvida pelo CA[%] em 48horas
 Qads72: Quantidade adsorvida pelo CA[%] em 72horas

4.4.3 ENSAIO DE REMOÇÃO DO BENZENO EM ÁGUAS RESIDUAIS DE LEITO FIXO.

Na Tabela 12 e Figura 21, são apresentados os resultados da remoção de benzeno presente em águas residuais.

Tabela 12. Resultados da adsorção de benzeno águas residuais (leito fixo)

Amostra	Qads24horas[%]
CA3	34
COa5	45
COm2	67
COb2	75

Qads24: Quantidade adsorvida pelo CA[%]

Nos ensaios realizados, as amostras COb2, COa5 e CA3 apresentaram um bom desempenho, sendo superior a 50% para a adsorção do benzeno, que é

compatível aos resultados encontrados na literatura científica para alguns tipos de carvões ativados comerciais. Na Figura 20 pode-se observar o resultado da absorção de benzeno para as águas contaminadas em posto de combustível, pelo espectrômetro FENTO para o pico de 266 nm, que contém uma superposição de outros componentes.

Segundo a legislação brasileira, a Secretaria de Obras Públicas classifica as características que deve ter a água doce, com relação ao teor de metais, produtos orgânicos, etc. (AMBIENTE-CONAMA, 2005). O conteúdo máximo de benzeno nas águas doces deve ser $0,005 \text{ mg.L}^{-1}$. A amostra coletada em um posto de combustível, na cidade de Santa Bárbara d'Oeste, apresentou índice de contaminação de 10^3 vezes a quantidade máxima de benzeno permitida pela legislação, com 32 mg.L^{-1} .

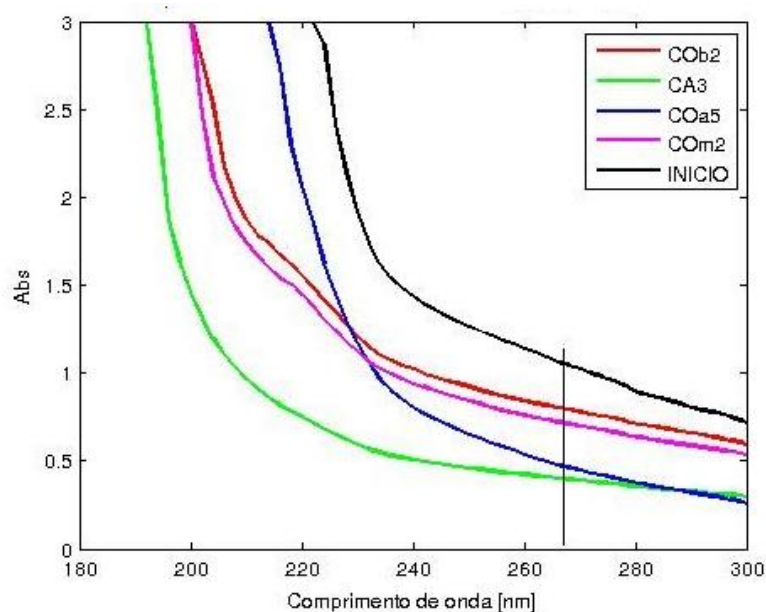


Figura 21. ABSORÇÃO DE BENZENO DAS AGUAS CONTAMINADAS.

4.5 RESULTADOS DOS ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS

Os resultados dos ensaios de adsorção de metais pesados presentes em água, como o cobre, chumbo e o níquel, são mostrados na Tabela 13. A amostra CA3, que corresponde ao carvão ativado produzido a partir de RPA, foi a que

apresentou maior índice de remoção de cobre, seguido pela amostra CA2; enquanto que para os demais adsorventes o índice de remoção foi praticamente constante, na faixa de 19 mg.L⁻¹.

Com relação a adsorção de chumbo, as amostras tiveram a mesma performance, mantendo na faixa de 7,0 mg.L⁻¹. Além disso, para o níquel, as amostras CA2, CA3 e COm2 apresentaram os maiores índices de remoção, em torno de 17 mg.L⁻¹, sendo que as demais amostras apresentaram valores inferiores, da ordem de 11mg.L⁻¹.

Tabela 13. Conteúdo de Cu, Pb, e Ni adsorvido pelos compósitos.

AMOSTRAS	Cobre (mg.L ⁻¹)	Chumbo (mg.L ⁻¹)	Níquel (mg.L ⁻¹)
CA2	27,08	7,49	16,16
CA3	49,80	7,47	17,58
COa4	19,21	7,05	9,67
COa1	19,66	7,46	11,71
COm2	14,31	7,43	16,02
COb2	19,28	7,50	10,29

Pode-se observar que, os testes de adsorção de cobre estiveram entre 14 e 49 mg.L⁻¹, o que corresponde a entre 0,7 e 2,5 mg.g⁻¹, no caso de ROCHA *et al*, (2006) eles obtiveram para um carvão feito de cloreto de zinco e Macadâmia a carbonizada com um área superficial específica maior uma adsorção de 3,48 mg.g⁻¹, para um de suas amostras mais em geral seus resultados oscilaram entre 0,7 e 3,4 mg.g⁻¹ para a adsorção de Cobre, logo este resultando concorda com os resultados obtidos a literatura, para CA obtidos a outras condições de resíduos de Macadâmia. Que também é equivalente com o resultado obtido por MOTA, (2014).

5. CONCLUSÕES

Foram preparadas amostras com propriedades porosas compatíveis aos materiais adsorventes a partir de resíduos sólidos da produção agrícola (azeitona, macadâmia e cana de açúcar) misturados com a argila bentonita, gerando novos compósitos adsorventes, assim como carvão ativado a partir de resíduos sólidos da produção de azeitonas.

Foram usados diversos modelos de análise das isotermas de adsorção, de forma tal que possam servir de referência para caracterização da estrutura porosa dos materiais adsorventes, tendo em vista que os modelos estão bastante dispersos na literatura, além de serem de formulações matemáticas complexas. Foram comparados três dos mencionados modelos e foram obtidos diferentes resultados de área de superfícies, em busca da melhor caracterização das amostras.

As amostras foram caracterizadas por meio de diversas técnicas e modelos de adsorção de N_2 . As amostras preparadas apenas por resíduo sólido apresentaram os maiores valores de área superficial específica e de volume de poros, o que contribuiu para o melhor desempenho nos processos de remoção de benzeno e de metais pesados, presentes em água.

Especialmente na adsorção de benzeno, os melhores resultados foram obtidos para as amostras formadas pelos compósitos preparados a partir da mistura entre RSA e bentonita.

Foi realizado um ensaio de remoção de metais pesados, tais como cobre, chumbo e níquel, obtendo-se resultados compatíveis aos alguns de carvões ativados comerciais de elevada área superficial específica.

Finalmente, destaca-se que os materiais adsorventes, preparados a partir de resíduo sólido e cerâmico, apresentaram características favoráveis às aplicações em processos de remoção de poluentes da água. Assim permitem

contribuir para as questões ligadas à “produção limpa” em diversos segmentos industriais que estão sujeitos a contaminação por estes poluentes.

9.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar novas combinações de pirólise e ativação com materiais compostos de bentonita e resíduos orgânicos, tendo se em considerações variáveis como:
 - Tamanho do grão das amostras,
 - Tempo, temperatura e pH da mistura com água destilada antes da pirólise, fluxo de CO₂,
 - Composição da rede cristalina antes e depois de cada experimento. Calculando as correlações estatísticas entre as variáveis.
- Realizar o processo de pirólise ativação, de diferentes formas, como por exemplo, preparar primeiro o carvão ativado da amostra orgânica, e depois realizar a mistura com bentonita, e voltar a fazer o tratamento de aquecimento, sob diferente temperatura, por exemplo:
 - Trabalhar em temperatura de pirólise de 870 °C de forma tal que seja a cristobalita a maior configuração cristalina da amostra.
 - Trabalhar com misturas entre bentonita e os óxidos dos compostos tais como Ca, K, Ti, Mn, N, que poderiam realizar a troca catiônica,
 - Trabalhar com bentonita cálcica típica do Brasil.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACEVEDO,S.; COLINA,M.; DÍAZ,A.; FERNÁNDEZ,N.; BEHLING, E.; MARIN,J.; **“Chemical activation of sugar cane bagasse (*Saccharum officinarum*) on nickel (II) adsorption in industrial effluents.”** *Revista técnica de Ingeniería Universidad de Zulia, Venezuela*, 30, 3, 244-252, 2007.

AGENCIA PARA SUSTANCIAS TÓXICAS Y EL REGISTRO DE ENFERMEDADES. **4770 Buford Hwy NE, Atlanta, GA 30341**, 2013.

AL-KHALID, T.T.; HAIMOUR, N.; SAYED, A.A; KASH, B. **Activation of olive-seed waste residue using CO₂ in a fluidized-bed reactor.** *Fuel Processing Technology*, 57, 1, 55–64, 1998.

AMBIENTE-CONAMA, B. **RESOLUÇÃO CONAMA N° 357**, de 17 de março de 2005. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>

AMBIENTUM, **El consumo de agua en porcentajes**, Edición Año 2006 *La Primera Revista On-line de Medio Ambiente*. <http://www.ambientum.com/revistanueva/2005-09/aguas.htm> >

ANDALUCIA, **The Andalusian Sustainable Energy Plan was approved by the Governing Council of the Andalusian Regional Governmen**, *Pub. L. No. J. de Consegeria de Economía Innovación Ciencia y Empleo, Andalucía España*, 2008.

ANDRADE, L.; COVELO, F.A.V. **Uso de Arcillas Especiales para Depuración de Aguas Residuales.** *Información Tecnológica*, 16,1, 3–10, 2005.

ANDRADE, R.; LEMUS, R.; PEREZ, C. **Models of sorption isotherms for food: uses and limitation**, *Vitae, Revista de la Facultad de Química Farmaceutica. Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia* 18 ,3, 325-334, 2011.

ARASA, C. **Procesos químicos con oxígeno y nitrógeno sobre β -cristobalita: estudio teórico desde primeros principios**, *Tesis doctoral Universidad de Barcelona, España*, 2007.

ARAUJO, A. **Estudo termodinamico da adsorção de zinco em argila Bentonita Bofe calcinada.** *Scientia Plena*, 5,1-6,2011.

ARMATAS, G.S.; PETRARKIS, P.; POMONI, S.A. **A method of distinction between microporosity and mesoporosity using BET_SCATCHARD plot.** *Microporous and Mesoporous material*. 81, 251-261; 2005.

ASENJO, N; ALVAREZ, P; GRANDA, M; BLANCO, C; SANTAMARIA, R; MENENDEZ, R. **High performance activated carbón for benzene/toluene adsorption from industrial wastewater.** *Journal of Hazardous Materials*, 192, 1525-1532, 2011.

ASTM. **Standard Test Method for Volatile Matter Content of Activated Carbon Samples.** *D 5832-98, 1-2, 2003.*

BAÇAOUI, A.; YAACOUBI, A.; DAHBI, A.; BENNOUNA, C.; PHAN, R.; MALDONADO-HODAR, F.; RIVERA-UTRILLA, U.; JEMORENO-CASTILLA, J. **Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes.** *Carbon*, 39, 3, 425-432, 2001.

BADIE, S.; GIRGIS, B.S.; KHALIL, L.B.; TAWFIK, T., **Porosity Development in Carbons Derived from Olive Oil Mill Residue under Steam Pyrolysis.** *Journal of Porous Materials*, 9, 105–113, 2002.

BANDEIRA, J. **Propriedades de carvões ativados produzidos a partir de diferentes materiais precursores.** *Dissertação de mestrado, Campus Universitário de Santiago, Aveiro, Portugal, 2007.*

BANSAL, R.C. e ROYAL, M. **Activated Carbon Adsorption by Roop Chand Bansal,** *Publisher: CRC Press; 1 edition, Pages: 520, 2005.*

BARATA, Y. **Caracterização dos resíduos caulíníticos das indústrias de mineração de caulim da Amazônia como matéria-prima para produção de pozolanas de alta reatividade.** *Cerâmica*, 58, 345-360, 2012.

BEN, S.A. **“Aprovechamiento de hueso de aceituna BIOSORCIÓN de iones metálicos”**, *Tesis doctoral del departamento de Ingeniería Química, Universidad de Granada, 2010.*

BETANCUR-ARROYAVE, A. **Fabricación de monolitos de carbón activado para captura de gases contaminantes.** *Dissertação de mestrado da Universidad Nacional de Colombia Facultad de Minas, Escuela de Procesos y Energía Medellín, Colombia, 2012.*

BRAGA, B.; HESPANHOL, I; CONEJO, J.G.L.; MIERZWA, J.C.; BARROS, M.T.L.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. **Introdução à Engenharia Ambiental – O desafio do desenvolvimento sustentável.** São Paulo. Ed. Pearson, 2004.

CAMPANELI, S. L. **Avaliação espaço-temporal de metais pesados no rio Paraíba do sul e rio Imbé por meio de plantas de eichhornia crassipes (mart.) solms (aguapé), séston e sediment.** *Dissertação de mestrado, Centro de Biociências e Biotecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Brasil, 2008.*

CASTRO, D.P.L., CORAL, K. **Caracterización y activación química de arcilla tipo bentonita para su evaluación en la efectividad de remoción de fenoles presentes en aguas residuales.** Trabajo de Bachelor, *Universidad Tecnológica de Pereira Facultad de Tecnologías, Escuela de Química, Industrial Colombia*, 2013.

CAVALCANTI, E; TEIXERA, J.T.; VALENÇA, G.P.; VIEIRA, A.; TOMAZ, E.; BERNARDO, L.; CAMPANA, S.P. **Produção e caracterização de carvão ativado para remoção de microcistinas.** *Tese de Doutorado em Engenharia Química. UNICAMP, SP. 2006.*

CHEN, H; WANG, Y. **Preparation of MCM-41 with high thermal stability and complementary textural porosity.** *Ceramics International*, 28, 5, 541-547, 2002.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes.** *Dissertação de mestrado da Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil*, 2013.

COLÓN, G; HIDALGO, M.C; NAVÍO, J.A. **A novel preparation of high surface area TiO₂ nanoparticles from alkoxide precursor and using active carbon as additive.** *Catalysis Today*, 76, 91-101, 2002.

DUONG D. DO, **Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics.** *Chemical Engineering* 2, p 800-913, *Imperial College*, 1998.

FOSTER. **Relation between composition and swelling in clays.** *American Mineralogist*, 11, 994–1006, 1955.

FREIRE, R; PELEGRINI, R.; KUBOTA, T.; DURÁN, N. **Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas.** *Química nova*, 23, 4, 504-512, 2000.

GARCÍA, R; RIOS, E.R.; MARTÍNEZ, M; RAMOS, R.F.; CRUZ, S.; CUEVAS, M. **Uso de cachaza y bagazo de caña de azúcar en la remoción de hidrocarburos en suelo contaminado.** *Revista Internacional Contaminación del medio Ambiente*. 27, 1, 31-39, 2011.

GARCÍA-JIMÉNEZ, D; ORÉ-NÚÑEZ, J.; FUENTES-LÓPEZ, W.; VICENTE, M.A. **Aprovechamiento del cromo presente en líquidos contaminados procedentes de curtido de pieles como agente de intercalación de Bentonitas.** *Salud seguridad y medio ambiente en la industria. Boletín da estrucplanon line, Universidad Pública de Navarra, Campus de Arrosadía, E-31006 Pamplona, España*, 2002.

GILMAR, M; LOPES,H. **Etanol e biodiesel como recursos energéticos alternativos: perspectivas da América Latina e da Ásia .***Revista Brasileira de Política*, 51,2, 60. 2008.

GIRALDO, L.; MORENO, J. **Entalpias de inmersión en benzeno y agua de carbones activados obtenidos a partir de semillas de durazno.** *Afinidad LXX*, 562, 118-123, 2013.

GONZALO, G.M. **Electrocoagulación de aguas residuales.** *Revista Colombiana de Física*, 34, 2, 484–487, 2002.

GOUVEIA, E.R.; TRAJANDO, R.; SOUTO-MAYOR, A.M. **Validação de metodologia para a caracterização química de bagaço de cana-de-açúcar.** *Química Nova* 32,6, 1500-1503, 2009.

GOUVEIA, N. **Resíduos sólidos urbanos: impactos socioambientais e perspectiva de manejo sustentável com inclusão social.** *Ciência e Saúde Coletiva*, 17,6, 1503-1510, 2012.

GREGG, S.J.; SING, K.S.W.; SALZBERG, H.W. **Adsorption Surface Area and Porosity.** *Journal of The Electrochemical Society*, 114,11,279-299, 1967.

GROEN, J .C; PEFFER, L.A.; PÉREZ, J. **Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials.** Pitfalls and limitations in gas adsorption data Analysis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 60, 1–17, 2002.

HO, Y.S.; MACKAY, G. **The sorption of lead (II) ions on peat.** *Water Research*, 33, 2, 578–584, 1999.

INSTRUMENTS, Q. **Operating manual, AUTOSORB-1** *Quantachrome Instruments*, 1–148, 2006.

KAMIYA, Y.; NISHIKAWA, N.; SATSUMA, A.; YOSHIMUNE, M.; OKUHARA, T. **Highly porous vanadium phosphorus oxides derived from vanadyl *n*-butylphosphate.** *Microporous and Mesoporous Materials*, 54, 3, 22, 277–283, 2002.

KANEKO, K. **Determination of pore size and pore size distribution: Adsorbents and catalysts.** *Journal of Membrane Science*, 96,1,59-89,1994.

KESHAVARAJA, A.; RAMASWAMY, V; SONI,H.S; RAMASWAMY, A V.; RATNASAMY,P. **Synthesis, Characterization, and Catalytic Properties of Micro-Mesoporous, Amorphous Titanosilicate Catalysts.** *Journal of Catalysis*, 157, 501-511, 1995.

LADAVOS, A.K.; KOLONIA, K; IOSIFIDIS, P.**The I-point method for estimating the surface area of solid catalysts and the variation of -term of the BET equation.** *Catalysis Communications*, 6, 1, 93–96, 2005.

LADAVOS, E.J; KATSOULIS, A.; IOSIFIDIS, P. **The BET equation, the inflection points of N₂ adsorption isotherms and the estimation of specific surface area of porous solids.** *Microporous and Mesoporous Materials*, 151, 126–133, 2012.

LAFI, W.K., **Production of activated carbon from acorns and olive seeds.** *Biomass and Bioenergy*, 20,1, 57–62, 2001.

LAMBERT, C.K; GONZALEZ, R. D. **Sol-gel preparation and thermal stability of Pd/ γ -Al₂O₃ catalysts.** *Journal of Materials Science*, 34, 3109-3116, 1999

LE VAN MAO, R.; DENES, G; VO, N. T. C.; LAVIGNE, J. A; LE, S. T. **Silica nanoboxes, method of making and use thereof.** *Material Research Social Symposium Proceedings*, 371,123-130, 1995;

LOPES, C.W.; SCHWANKE, A.; PERGHER, S.B.C.; PENHA, F.G. **Aplicação de uma argila organofílica na remoção do corante azul de metileno de soluções aquosas.** *Perspectiva*, 34, 127, 85-90, 2010.

MAGALHÃES, A.S; ALMEIDA, M.; MASLANDIA, N; FEITOSA, A. **Superabsorbent Hydrogel Composite with Minerals Aimed at Water Sustainability.** *Journal of Brazilian Chemical Society*, 24, 304–314, 2013.

MANOCHA. S. **Porous Carbons.** *S⁻adhan⁻a*, 28, 1, 335–348, 2003, Printed in India.

MARKL,G. **Minerale und Gesteine - Eigenschaften - Bildung - Entstehung** Elsevier, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg,2004.

MARTINEZ, L.F. **Electrodos químicamente modificados con películas de arcilla tipo hidrotalcitas y diferentes tipos de sulfatantes.** *Tesis de maestría de la Universidad Simon Bolívar, Venezuela*, 2009.

MEIRER, O; AZEREDO, A; MACHADO, J.P. **Aspectos ecotoxicológicos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.** *Oecologia Brasiliensis*, 11, 188–201, 2007.

MENEZES, R.; ÁVILA JUNIOR, M; SANTANA, L; NEVES. G; FERREIRA, H. **Comportamento de expansão de argilas bentníticas organofílicas do estado da Paraíba.** *Cerâmica* 54, 152-159,2008.

MOTA, R. **Adsorção de Íons metálicos (Cd Pb Zn) provenientes de efluentes sintéticos pela argila chocolate B modificada termicamente.** X Congresso Brasileiro sobre Adsorção, Guarujá-SP, 2014.

MOURA, C.P. **Estudo de remoção do benzeno, tolueno, p-Xileno e o-Xileno dissolvidos em água por adsorção em organosílica periódica mesoporosa.** *Tese de Doutorado em Química, Universidade Federal do Ceará, Centro de ciências, Departamento de Química orgânica e inorgânica, Fortaleza, 2012.*

MÜLLER, C.C.; RAYA-RODRIGUEZII, M.T.; CYBIS, L.F. **Powdered activated carbon adsorption for microcystin removal from public water supply.** *Engenharia Sanitária e Ambiental, 14, 1, 29-38, 2009.*

OGURA, S.-H. SHINOMIYA, J. TATENO, Y. NARA, E., KIKUCHI, MATSUKATA, M. **Desilication modification of ZSM-5 zeolite and its catalytic properties in hydro-upgrading.** *Chemical Letter, 29, 8, 882-883, 2000.*

OLIVEIRA, THIAGO BUENO DE; CURY, P. M. **Câncer de Pulmão / Lungcancer.** *Lilacs, 9 ,1,25-38, 2002.*

OLIVEIRA, V. **Estratégias ambientais em postos de combustíveis: o caso de posto de combustível ecológico. Responsabilidade Socioambiental das Organizações Brasileiras, IV Congresso Nacional de Excelência em Gestão, Rio de Janeiro, Brasil, 2008.**

PAIVA, L.B.; MORALES, A.R. **Avaliação de argilas bentonitas nacionais e argentinas quanto ao potencial de obtenção de argilas organofílicas visando à aplicação em nanocompósitos poliméricos.** 51 Congresso Brasileiro de Cerâmica, Salvador, Brasil, 2007.

PARVULESCU, A; BONNEMAN, H; ENDRUSCHAT, U.; LEHMANN, B. TESCHA, G. **Preparation and characterisation of mesoporous zirconium oxide.** *Journal Applied Catalysis A-general, 214, 2, 273-287, 2001.*

PETIT, C.; PETERSON, G. W.; MAHLE, J.; BANDOSZ, T.J. **The effect of oxidation on the surface chemistry of sulfur-containing carbons and their arsine adsorption capacity.** *Carbon, 48, 1779–1787, 2010.*

PRADO, R. **Produção de Carvão Ativado a partir do Resíduo da Candeia - *eremanthuserythropappus*: Uso como Suporte do Catalisador h3pmo12o40 em Reações de Esterificação.** *Dissertação Apresentada à Universidade Federal de Lavras, Programa de Pós-graduação em Agroquímica, 2010.*

PÜTÜN, A.E., UZUN, B.B., APAYDIN, E.; PÜTÜN, E. **Bio-oil from olive oil industry wastes: Pyrolysis of olive residue under different conditions.** *Fuel Processing Technology, 87, 25–32, 2005.*

RESOLUÇÃO CONAMA Nº 274/2000 **Revisa os critérios de Balneabilidade em Águas Brasileiras.** Data da legislação 29/11/2000, publicação DOU nº 018, agosto 2001, pág. 70-71.

ROCHA, W ; MEDEIROS, J ; CARVALHO, J; BRUÑA, O. **Adsorção de cobre por carvões ativados de endocarpo de noz macadâmia e de semente de goiaba.** *Revista Escola de Minas*, 59, 4, 409-410, 2006.

RODRÍGUEZ J. **Modificación y caracterización calorimétrica de carbón activado granular, para la remoción de Cd (ii) y Ni (ii) en adsorción simple y competitiva.** *Tesis de Maestría del Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia*, 2011.

RODRÍGUEZ, D., RUIZ, A., MARTÍNEZ DELGADO, M.; MATIZ, A. **Uso de un inoculante termofílico en la transformación de residuos sólidos urbanos.** *Universitas Scientiarum*, 12, 2, 57-67 2007.

RODRIGUEZ-ESTUPINAN, J.P. **Modificación y caracterización calorimétrica de carbón activado para la remoción de Cd(II) y Ni(II) en adsorción simple y competitiva.** *Tesis de maestría de la Universidad nacional de Colombia*, 2012.

RÖSLER. H.J. **Lehrbuch der Mineralogie** Spektrum Akademischer Verlag, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, Germany, 1991.

ROUQUEROL, F. ; ROUQUEROL, J.E. ; SING, G. **Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology, and applications.** *Centre de thermodynamique et de Microcalorimétrie du CNRS and Université de Provence, Ed., Ebook France: Academic Press*, 1999.

RYKART, R. **Quarz-Monographie** - Die Eigenheiten von Bergkristall, Rauchquarz, Amethyst, Chalcedon, Achat, Opal und anderen Varietäten .Ott Verlag Thun, 2nd. Edition, 1995.

SCHULZ, P.C; MORINI, M.A.; PALOMEQUE, M; PUIG, J.E. **Vanadium (v) doped mcm.41 synthesised by a novel one-step procedure,** *Colloid Polym. Sci*, 280, 322-327, 2002.

ŞENSÖZ, S., DEMIRAL, İ. E GERÇEL, H. F. **Olive bagasse. (Oleauropea L.) Pyrolysis.** *Bioresource Technology*, 97, 3, 429–436. 2006.

SILVA, A. A. **Contribuição ao estudo das bentonitas do município de boa vista Estado da Paraíba,** *Tese do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de SP*, 2011.

SILVA, E.R.F. E SILVA, M. L. **Aplicação dos Critérios de Produção Limpa nos Projetos Industriais.** *Anais do Encontro de Engenharia de Produção*, 1998, Salvador, Brasil.

SILVERA, J. **Contaminación por metales pesados e hidrocarburos**. Física Ed., Escuela Naval Almirante Padilla, Facultad de Oceanógrafa Física Cartagena de Indias, Colômbia, 2010.

SISINNO, C.L.S.; PEREIRA, N.A.D.; REGO, E.C.P.; DO, E.; LIMA, G.; DOS S.V. **Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em resíduos sólidos industriais: uma avaliação preliminar do risco potencial de contaminação ambiental e humana em áreas de disposição de resíduos**. *Cadernos de Saúde Pública*, 19, 671–676, 2003.

SOBIERAJSKI, G. R., FRANCISCO, V. L. F. S., ROCHA, P., GHILARDI, A. A., MAIA, L. M., **NOZ MACADÂMIA: Produção, Mercado e Situação no Estado de São Paulo**, Informações Econômicas, SP; 36, 5,2006.

STAVROPOULOS G.G; ZAMANIOTOU, A, A. **Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue**. *Microporous and Mesoporous Materials*, 82, 79-85, 2005.

TEIXEIRA-NETO, É.; TEIXEIRA-NETO, A. **Modificação Química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado**. *Química Nova*, 32,3, 1–22, 2009.

TEMUUJIN,J; BURMAA,G; AMGALAN,J; OKADA,K; JADAMBAA,T; MACKENZIE,K. **Preparation of Porous Silica from Mechanically Activated Kaolinite**. *Journal of porous material*, 8, 105, 10812-10817, 2001.

TIMMERMANN, E.O. **A BET like Three Sorption Stage Isotherm**. *Journal of Chemical Society*, 85, 7, 1631–1645, 1989.

TIMMERMANN, E.O. **Termodinámica de isothermas de sorción**. 2003.

TIRONI, A.; TREZZA, M.; IRASSAR, E.; SCIAN A. **Activación térmica de bentonitas para su utilización como puzolanas**. *Revista de la Construcción*, 11, 1, 2012.

TITO, A.; GILVANISE A.; CHAVES, J.; LUCIA, H.G.; GUERRA, H. **Mobilidade do zinco e do cobre em Argissolo com aplicação de argila bentonita**. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 16,9, 938–945, 2012.

TITO, G; CHAVES, C. **Adsorção de Cromo (iii) em Bentonita Natural**. *X Congresso Brasileiro Sobre Adsorção, Guarujá-SP, 2014*.

VARGAS, J.; GIRALDO, L; MORENO, J. **Obtención y caracterización de carbones actibadis a partir de semillas de Mucuna sp**. *Revista Colombiana de Química*, 37, 1, 67-77,2008.

VASCONCELOS, B.; SANTOS, M.; OLIVEIRA, P.M.; CARVALHO, T.; FONSECA, F.; SILVA, O.; CAMPOS, V.V.; AZZALIS, S. **Áreas contaminadas por postos de combustível e medidas de remediação no município de São Bernardo do campo.** *Saúde Meio Ambiente*, 3,1,73-83, 2014.

VELASCO, J. S. **Secado del Orujo en Lecho Fluizado-Móvil.** Tesis de Maestrado de la Universidad Complutense de Madrid, España 2000.

VINX, R. **Gesteinsbestimmung im Gelände** Elsevier, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 2005.

VITÓRIA, M. **Adsorção de cromo hexavalente por carvão ativado granulado comercial na presença de surfatante aniônico.** *Dissertação de mestrado da Universidade Federal do Pará*, 2011.

WAELEKENS, B.E. Tratamento de efluentes industriais mediante a aplicação de argila organofílica e carvão ativado granular. *Dissertação de mestrado da USP*, 2010.

WASTOWSKI, A.; ROSA, G.; CHERUBIN E.; GONSIORKIEWICZ, J.P. Caracterização dos níveis de elementos químicos em solo, submetido a diferentes sistemas de uso e manejo, utilizando espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF), *Química Nova*. 33, 7,1449-1452,2010.

YASSUMOTO L. **Tratamento e purificação de águas contaminadas com azo corantes por processos de oxidação avançados,** *Dissertação de Mestrado em Química dos Recursos Naturais, Universidade Estadual de Londrina*, 2007.

YUAN, Z. Y; WANG, J. Z.; LI, H. X.; CHANG, Z. X. **Synthesis of a novel aluminosilicate with bimodal mesopore distribution.** *Chinese Chemical Letters*; 8, 10; 927-930, 1997.

YUAN, Z.; LUO, L.; LIU, J.Q; CHEN, J WANG, J.Z; LII; H.X. **V-MCM-41 as well as other vanadium containing molecular.** *Microporous and Mesoporous Material*, 42, 126-132, 2001.

ZHANG, Q.; GAO, L; ZHENG, S. **Preparation of mesoporous TiO₂ photocatalyst by selective dissolving of titânia-silica binary oxides.** *Chemical Letter*, 1124-1125, 2001.

7. ANEXOS

ANEXO A

“Art. 14. As águas doces de Classe I observarão as seguintes condições e padrões:

I - Condições de qualidade de água:

- a) Não apresentar efeito tóxico crônico a organismos, de acordo com os critérios estabelecidos pelo órgão ambiental competente, ou, na sua ausência, por instituições nacionais ou internacionais renomadas, comprovado pela realização de ensaio eco toxicológico padronizado ou outro método cientificamente reconhecido;
- b) Material flutuante inclusive espuma não natural: virtualmente ausentes;
- c) Óleos e graxas: virtualmente ausentes;
- d) Substâncias que comuniquem gosto ou odor: virtualmente ausentes;
- e) Corantes provenientes de fontes antrópicas: virtualmente ausentes;
- f) Resíduos sólidos virtualmente ausentes;
- g) Coliformes termos tolerantes: deverão ser obedecidos os padrões de qualidade, previstos na Resolução CONAMA nº 274, de 2000 (RESOLUÇÃO CONAMA nº 274/2000,2001). Para os demais usos, não deverá ser excedido um limite de 200 coliformes por 100 ml de água. A E. coli poderá ser determinada em substituição ao parâmetro coliforme termo tolerante de acordo com limites estabelecidos pelo órgão ambiental competente;
- h) Turbidez: até 40 unidades nefelométrica de turbidez;
- i) Cor verdadeira: nível de cor natural da água mgPt/L;
- j) pH entre 6-9.

II - Padrões de qualidade de água:

Quadro 6: Classificação dos padrões de água doce – limites permitidos

Materiais	Valor máximo
Clorofila	10 Zg/L
Densidade de cianobactérias	20.000 cel/mL ou 2 mm ³ /L
Sólidos dissolvidos totais 500 mg/L	500 mg/L
Inorgânicos	Valor máximo
Alumínio dissolvido	0,1 mg/L
Arsênio total 0,01	0,01 mg/L
Bário total	0,7 mg/L
Berílio total	0,04 mg/L
Boro total	0,5 mg/L
Cádmio total	0,001 mg/L
Chumbo total	0,01mg/L
Cloro residual total (combinado + livre)	0,01 mg/L
Cobalto total	0,05 mg/L
Cobre dissolvido	0,009 mg/L
Cromo total	0,05 mg/L
Ferro dissolvido	0,3 mg/L
Fluoreto total	1,4 mg/L
Níquel	0,025mg/L
<i>Urânio total 0,02 mg/L U</i>	<i>0,02 mg/L</i>
<i>Vanádio total</i>	<i>0,1 mg/L</i>
<i>Zinco total</i>	<i>0,18 mg/L</i>
Orgânicos	Valor máximo
Benzeno	0,005 mg/L
Benzo(a)antraceno	0,05 Zg/L
Hexaclorobenzeno	0,0065 Zg/L
Substâncias tenso ativas	0,5 mg/L
Tolueno	2,0 Zg/L
Toxafeno	0,01 Zg/L
Tribute estanho	0,063 Zg/L
Triclorobenzeno (1,2,3-TCB + 1,2,4-TCB)	0,02 mg/L
Xileno	300 Zg/L
Fonte: <i>Ambiente CONAMA nº 357</i>	(Zg=10 ²¹ g)

Anexo B

Quadro 7: Exemplos de estudos envolvendo materiais porosos com diâmetro em torno de 3,8 nm

Sistema	Tamanho de poro [nm]	Descrição	Referencias
ZSM-5 zeólita-com poros uniformes de 4nm	4	Criação de uniforme poros de 4nm poros sob tratamento alcalino da zeólita ZSM-5	OGURA <i>et al</i> 2000
Retirar Al das zeólitas ricas em Al	3,8	Picos estreitos de distribuição de poros sugerindo sistema homogênea de poros de tamanho de cerca de 4nm	LE VAM MAO <i>et al</i> 1995
V-MCM-41 e Cr-CMM-41 com estrutura hierárquica	2,5- 2,7 3,9	Quadro bimodal de distribuição de poros texturas sugerindo porosidade complementar, simultaneamente crescente de dois tipos de micelas	YUAN <i>et al</i> 2001
Termicamente estável MCM-41 com porosidade texturas complementares	2,5-2,6, 3,6	Textura distribuição bimodal de poros sugerindo poros complementários	CHEN, WANG 2002
Vanádio dopados com MCM-41	2,3 -3,8	V-MCM-41 com distribuição de poros bimodal, apenas o sendo variável diâmetro menor	SHULTZ <i>et al</i> 2002
Novel Silicato de alumínio com distribuição bimodal de mesoporo	2,6 - 3,8	Novel Silicato de alumínio com distribuição bimodal e possível aplicação em catálise e separações	YUAN <i>et al</i> 1997.
Micro e mesoporo, catalises de silicato de Titânio	0,8- 3,6	Distribuição de poro estreita bimodal em 0,8 e 3,6nm derivado da adsorção de Ar a 77K	KESHAVARAJA <i>et al</i> 1995

TiO ₂ foto catalisadores por dissolução da sílica de titânio óxidos binário	Micro* 3,9	Foto-Catalises uniforme de mesoporo com tamanho de poro uniforme de 4nm	ZHANG <i>et al</i> 2001
Preparação Novel de elevada área superficial TiO ₂ catalisador	3,5 -10	Variável de tamanho de mesoporo entorno de 10nm e uma contribuição fixa em 3,5 nm, sugerindo porosidade bimodal	COLÓN <i>et al</i> 2002
Mesoporos de óxido de zircônio pelo procedimento Sol-gel	3,6	Distribuição afiada de mesoporo com área de superfície grande	PARVULESCU <i>et al</i> 2001
Pd / Al ₂ O ₃ por preparação de sol-gel	3,6 -4,4	Distribuição de mesoporos estreita centrada em 3,6nm, finalmente tornando-se bimodal em 3,6 e 4,5nm	LAMBERT <i>et al</i> 1999
Óxido de Vanádio e Fosforo de vanadyl n-butylphosphate	Micro* 4,4	Distribuição bimodal de mesoporos estreitos com tamanho em 4,4nm derivado de modelo Dollimore-Heal	KAMIYA <i>et al</i> 2002
Preparação de SiO ₂ poroso de caulinita	3,8	Distribuição uni modal de poros de tamanho meio de 3,8nm	TEMUJIN <i>et al</i> 2001

Legenda Micro* não se conhece o tamanho só a ordem da magnitude
