



**Universidade Federal de Santa Catarina
Centro Tecnológico
Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química**

Gustavo Lopes Colpani

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ADSORVENTES
PARA A REMOÇÃO DE SURFACTANTES ANIÔNICOS EM
ÁGUAS RESIDUÁRIAS**

Florianópolis – SC

2012

**Universidade Federal de Santa Catarina
Centro Tecnológico
Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química**

Gustavo Lopes Colpani

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ADSORVENTES
PARA A REMOÇÃO DE SURFACTANTES ANIÔNICOS EM
ÁGUAS RESIDUÁRIAS**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira

Co-Orientador: Prof. Dr. Rer. Nat. Humberto Jorge José

Florianópolis – SC

2012

Preparação e caracterização de adsorventes para a remoção de surfactantes aniônicos em águas residuárias

Por

Gustavo Lopes Colpani

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**, área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof^a. Dr^a. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira
orientadora

Prof. Dr. Humberto Jorge José
co-orientador

Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto
coordenador

Banca Examinadora:

Dr^a. Cristiane Nunes Lopes

Prof^a. Dr^a. Maria da Glória Buglione Peruch

Prof. Dr. Jacir Dal Magro

Florianópolis, 27 de abril de 2012

*Dedico este trabalho ao meu
filho Artur e minha esposa
Marivandra, razões de minha
vida.*

*“O homem não é nada além
daquilo que a educação faz
dele”.*

(Immanuel Kant)

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida que tenho e pelas pessoas que fazem parte dela e a tornam melhor.

Em especial à minha esposa Marivandra, por seu incentivo, apoio, carinho, amor e paciência em todos os momentos.

Aos meus pais, Angelin Baptista Colpani e Maria Jandir Lopes Colpani, pelo amor, dedicação, exemplo e sempre priorizar a educação como bem maior.

Aos meus irmãos, sobrinhos e cunhados pela ajuda e apoio incondicionais, mesmo a distância, sempre torcendo por mais esta conquista. Em especial ao meu sobrinho Guilherme Colpani Bellei, por sua ajuda e disposição em me auxiliar durante o período de estudos em Florianópolis.

Aos meus sogros, Marina e Olivio pela dedicação e cuidados ao meu filho Artur nos momentos em que não pude estar presente.

À professora Regina, pela oportunidade dada a mim para realização do mestrado e sua dedicação, disponibilidade e valorosa orientação, sempre auxiliando e estimulando a pesquisa, no intuito de ajudar no desenvolvimento acadêmico.

Ao professor Humberto, por sua co-orientação e apoio.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química por proporcionar-me a preparação, formação e desenvolvimento como pesquisador.

Ao professor Murilo Costelli, e demais responsáveis da Universidade Comunitária da Região de Chapecó, por ceder os laboratórios para realização da parte experimental desta dissertação.

Aos alunos de iniciação científica Alexandre Canci e Vanoé Allievi, fundamentais para a realização deste trabalho, pela dedicação e auxílio durante as pesquisas.

Ao gerente de produção da BRF Brasil Foods da unidade de Chapecó, Luiz Augusto Fossati, o qual propiciou a oportunidade para realização deste mestrado, sendo compreensivo nos momentos em que não pude estar presente na empresa devido realização de minhas pesquisas.

Ao gerente de manutenção da BRF Brasil Foods da unidade de Chapecó, Leonardo Pinheiro, e Pedro Fernandes, responsável pela área ambiental desta unidade, pelo auxílio durante as pesquisas.

Aos meus colegas de trabalho da BRF Brasil Foods, em especial a Adriane Marangoni, por estarem sempre dispostos a me auxiliar nos momentos em que não pude estar presente na empresa devido aos estudos.

Aos funcionários do laboratório de análises físico-químicas da BRF, em especial à Alice Sulchinski e Alair Pozzebon, por cederem tal laboratório para realização das pesquisas e auxiliarem na realização dos testes.

Aos colegas do LEMA, Rúbia, Daniele, Astrid, Délcio e Jonathan, pelas contribuições durante o desenvolvimento de minhas pesquisas.

Enfim, a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

A preparação de adsorventes economicamente viáveis a partir de precursores oriundos de resíduos de processos industriais tem sido avaliada em diversas pesquisas, no intuito de otimizar o processo de adsorção, o qual é considerado um método promissor devido elevada eficiência para remoção de contaminantes em águas de abastecimento e efluentes. Do ponto de vista ambiental, o uso de resíduos industriais para produção de adsorventes aplicados no tratamento de efluente pode apontar para o conceito de resíduo zero e aumentar a sustentabilidade da indústria química. No presente trabalho, os resíduos da avicultura foram utilizados como precursores para produção de carvões ativados quimicamente com ácido fosfórico, analisando-se a influência dos parâmetros de processo de produção de carvão ativado (temperatura de carbonização, concentração de ácido fosfórico e tempo de ativação) na qualidade do carvão ativado. Os materiais foram caracterizados através da determinação da área superficial BET, microscopia de varredura eletrônica (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS). As condições de ativação de 1 hora a 600 °C, utilizando-se a razão mássica $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}$ igual 1:1 resultaram em carvões com área superficial BET de $664 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, volume de mesoporos de $0,868 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e número de iodo igual a $478 \text{ mgI}_2 \cdot \text{g}^{-1}$. Os carvões ativados nesta condição foram utilizados para a remoção de surfactantes aniônicos em efluentes líquidos agroindustriais. A cinética de adsorção foi determinada experimentalmente e os modelos comparados aos modelos matemáticos de pseudoprimera ordem, pseudossegunda ordem e difusão intrapartícula foram ajustados aos dados experimentais, sendo que o modelo de pseudossegunda ordem descreveu mais adequadamente a cinética de adsorção, com $k_2 = 0,019 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ e $q_e = 0,575 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. A capacidade de adsorção de surfactantes aniônicos no equilíbrio obedeceu o modelo de adsorção de Freundlich com $K_F = 0,519 ((\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n})$, sendo definida como uma adsorção favorável.

Palavras-chave: adsorção, surfactante aniônico, cama de aviário, ácido fosfórico, isotermas, cinéticas de adsorção, área BET.

ABSTRACT

The preparation of adsorbents economically feasible from precursors derived of industrial processes waste, has been evaluated in several researches in order to optimize the adsorption process, which is considered a promising method due to high-efficiency to removal of contaminants in water supply and wastewater. From an environmental viewpoint, the use of industrial wastes for the production of adsorbents used in the treatment of wastewater can point to the concept of waste zero and increase the sustainability of the chemical industry. In this study, the poultry waste were used as precursors for the production of chemically activated carbons with phosphoric acid, analyzing the influence of process parameters for production of activated carbon (carbonization temperature, concentration of phosphoric acid and activation time) in the quality of activated carbon. The material was characterized by determination of BET surface area, scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). The conditions of activation for 1 hour at 600 °C, using a weight ratio $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}$ equal 1:1 resulted in carbons with BET surface area of $664 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, mesoporous volume of $0.868 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ and iodine number equal to $478 \text{ mgI}_2.\text{g}^{-1}$. The carbons activated in these conditions were used to removal anionic surfactants in poultry wastewater. The adsorption kinetic was determined for experimental data and the mathematical models of pseudo first order, pseudo second order and intraparticle diffusion were adjusted to these experimental data and the pseudo second order model described better the adsorption kinetic, with $k_2 = 0,019 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ and $q_e = 0,575 \text{ mg.g}^{-1}$. The adsorption capacity of anionic surfactants at the equilibrium obey the Freundlich model of adsorption with $K_F = 0,519 ((\text{mg.g}^{-1}).(\text{L.mg}^{-1})^{1/n})$, being defined as a favorable adsorption.

Keywords: adsorption, anionic surfactant, poultry litter, phosphoric acid, isotherm, adsorption kinetics, BET surface.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Grupos hidrofílicos aniônicos.....	28
Figura 2 – Estrutura molecular do alquilbenzeno sulfonato.....	29
Figura 3 – Estrutura molecular do alquilbenzeno linear sulfonado.....	30
Figura 4 – Reação de sulfonação de alquilbenzeno linear.	31
Figura 5 – Degradação biológica aeróbia de alquilbenzeno linear sulfonado.....	34
Figura 6 – Classificação BET das isotermas: I – adsorção em microporos; II – adsorção em sistema não poroso; IV – histerese devido presença de mesoporos; III e V – adsorção mais forte entre moléculas do adsorvato do que com o sólido.....	40
Figura 7 – Classificação das histereses: a – mesoporo cilíndrico; b – mesoporo tipo fenda; c ou d – mesoporos cônicos ou em forma de cunha; e – mesoporos em forma de garrafa.....	41
Figura 8 – Aspecto da cama de aviário.	57
Figura 9 – Fluxograma de preparação do material adsorvente.....	58
Figura 10 – Sistema operacional para análise de cinética de adsorção.....	61
Figura 11 – Microscopia de varredura eletrônica.....	65
Figura 12 – Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K.....	70
Figura 13 – Modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem para adsorção de tensoativos aniônicos.....	78
Figura 14 – Modelos cinéticos de pseudossegunda ordem para adsorção de tensoativos aniônicos.....	80
Figura 15 – Modelos cinéticos de difusão intrapartícula para adsorção de tensoativos aniônicos.....	82
Figura 16 – Linearização das isotermas de adsorção.	86
Figura 17 – Tempo de redução de espumas pelo método de Bartsch. (A – aniônico, C – catiônico e N – não-iônico).....	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Condições de ativação química e carbonização.....	59
Tabela 2 – Composição química dos carvões ativados e matéria-prima.	68
Tabela 3 – Área superficial do adsorvente, volume e largura de poros.....	75
Tabela 4 – Número de iodo de carvões ativados.	77
Tabela 5 – Parâmetros cinéticos de pseudoprimeira ordem.	80
Tabela 6 – Parâmetros cinéticos de pseudossegunda ordem.	82
Tabela 7 – Parâmetros cinéticos de difusão intrapartícula.	84
Tabela 8 – Parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich e Linear.	87

LISTA DE SÍMBOLOS

Å	Angstrom
ABS	Alquilbenzeno sulfonato
a_A	Polaridade do adsorbato
a_S	Polaridade do adsorvente
C	Constante de adsorção
c	Velocidade da luz ($m.s^{-1}$)
C_0	Concentração inicial de adsorbato ($mg.L^{-1}$)
C_e	Concentração de adsorbato no equilíbrio ($mg.L^{-1}$)
CMC	Concentração micelar crítica
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
d_A	Diâmetro da molécula de adsorbato (Å)
d_S	Diâmetro da molécula de adsorvente (Å)
K	Constante de equilíbrio de adsorção
K_f	Afinidade do adsorvente
k_{in}	Constante da velocidade de adsorção de difusão intrapartícula ($mg.g^{-1}.min^{-1/2}$)
k_1	Constante da velocidade de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1})
k_2	Constante da taxa de adsorção de pseudossegunda ordem ($g.mg^{-1}.min^{-1}$)
l	Distância entre duas camadas de adsorvente (Å)
LAB	Alquilbenzeno linear
LAS	Alquilbenzeno linear sulfonato
m	Massa de adsorvente (mg)
m_e	Massa de um elétron (g)
MEV	Microscopia de varredura eletrônica
N	Número de Avogadro
n	Grau de heterogeneidade da superfície
N_A	Número de moléculas por unidade de área do adsorbato
N_S	Número de átomos por unidade de área do adsorvente
P	Pressão de equilíbrio (atm)
P_0	Pressão de equilíbrio de saturação (atm)

P/P_0	Pressão relativa do adsorbato
q	Quantidade adsorvida (mg.g^{-1})
q_e	Quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1})
q_m	Capacidade máxima de adsorção, relacionada à cobertura de uma monocamada (mg.g^{-1})
R	Constante universal dos gases ($\text{atm.m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
r	Raio do poro (Å)
S_{BET}	Área BET ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
t	Tempo de adsorção (min)
V	Volume de solução (mL)
V_g	Volume de gás adsorvido a pressão P
V_m	Volume de gás requerido para formar a monocamada (cm^3)
\bar{V}	Volume molar do líquido ($\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$)
x_A	Susceptividade magnética do adsorbato
x_S	Susceptividade magnética do adsorvente
γ	Tensão superficial do líquido
ΔG	Varição da energia livre de Gibbs (kJ.mol^{-1})
ΔH	Varição de entalpia (kJ.mol^{-1})
ΔS	Varição de entropia ($\text{kJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)
$(l-d)$	Tamanho do poro efetivo (Å)

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	23
2.	OBJETIVOS.....	25
2.1.	OBJETIVOS GERAIS	25
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	25
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
3.1.	SURFACTANTES.....	27
3.1.1.	Surfactantes aniônicos	27
3.1.2.	Impacto ambiental dos surfactantes	31
3.1.3.	Degradação de surfactantes.....	33
3.1.4.	Presença de surfactantes em efluentes frigoríficos.....	35
3.2.	PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO	36
3.2.1.	Ativação física	36
3.2.2.	Ativação química	37
3.2.3.	Área superficial.....	40
3.2.4.	Distribuição do tamanho de poros.....	42
3.2.5.	Microscopia eletrônica de varredura.....	43
3.2.6.	Difração de raios-x.....	43
3.2.7.	Número de iodo	43
3.3.	ADSORÇÃO	44
3.3.1.	Adsorventes aplicados na remoção de íons de metais pesados	45
3.3.2.	Adsorventes aplicados na remoção moléculas orgânicas	46
3.3.3.	Cinética de adsorção	48
3.3.4.	Isotermas de adsorção	51
3.3.5.	Aplicação de cama de aviário como adsorvente.....	54
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	57
4.1.	MATERIAL ADSORVENTE	57
4.1.1.	Ativação e carbonização da amostra	59
4.2.	COLETA E ARMAZENAMENTO DO EFLUENTE	60
4.3.	CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	61
4.4.	ISOTERMA DE ADSORÇÃO.....	62
4.5.	CARACTERIZAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS	63
4.5.1.	Análise de microscopia de varredura eletrônica.....	63

4.5.2.	Análise de área superficial e volume e tamanho dos poros.....	63
4.5.3.	Número de iodo	64
4.6.	AVALIAÇÃO DO VOLUME DE ESPUMA FORMADO	64
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	65
5.1.	CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS	65
5.1.1.	Microscopia de varredura eletrônica.....	65
5.1.2.	Análise de área superficial e volume e tamanho dos poros.....	69
5.1.3.	Número de iodo	77
5.2.	CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	78
5.3.	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	85
5.4.	AVALIAÇÃO DO VOLUME DE ESPUMA FORMADO	87
6.	CONCLUSÕES.....	91
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	93
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95
	ANEXOS.....	107

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento econômico tem impulsionado o crescimento do setor industrial e tecnológico, consumindo recursos naturais e comprometendo os sistemas hídricos devido à introdução de poluentes como surfactantes, metais pesados e compostos organoclorados, o que reduz a disponibilidade de água potável e aumenta os custos no processo de tratamento (PERES, 2005; PINHEIRO FILHO, 2008).

Os surfactantes são extensivamente empregados em uso doméstico e industrial, constituindo a formulação de diversos produtos, tais como detergentes lubrificantes, medicamentos, pesticidas e etc. Sua presença em águas de abastecimento e efluentes é um problema ambiental, devido a formação de espumas e consequente redução na transferência de oxigênio à biota aquática, além de concentrações acima de 1 mg.L^{-1} causarem efeitos tóxicos a mesma.

A presença destes compostos em estações de tratamentos de efluentes causa um decréscimo na eficiência da etapa biológica, pelo efeito tóxico e formação de espumas e também nos processos físico-químicos, pois reduz a capacidade de floculação e consequentemente a sedimentação de sólidos presentes nos efluentes (ABOULHASSAN *et al.*, 2006; MUNGRAY, 2008; TAFFAREL e RÚBIO, 2010). Foi também reportado que, em estações de tratamento anaeróbio, os surfactantes são inibidores severos da digestão, sendo removidos somente com baixa eficiência (GAVALLA, 2002).

O Conselho Nacional de Meio Ambiente, no intuito de controlar e delimitar os limites aceitáveis de potabilidade nos sistemas hídricos, além de controlar a presença de espumas nos mesmos, estabeleceu padrões através da Resolução CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005.

Portanto, a necessidade de tecnologias que removam estes elementos nos recursos hídricos é de suma importância.

No entanto, os métodos comumente empregados nas estações de tratamento de efluentes, tal como floculação, decantação, cloração e biodegradação, não são totalmente eficientes na remoção destes tensoativos, gerando custos excessivos às indústrias ou empresas de saneamento (COTORUELO *et al.*, 2009).

Dentre os processos para tratamento de águas e efluentes que têm sido investigados para reduzir estes elementos de forma eficaz e economicamente viável, a adsorção tem despertado grande interesse por remover eficientemente surfactantes presentes em corpos d'água devido

a alta seletividade e estrutura porosa bem desenvolvida, permitindo a separação com um custo energético baixo. Os adsorventes mais comumente empregados no tratamento de efluentes líquidos são os carvões ativados, as zeólitas e algumas argilas. Carvões ativados podem ser preparados a partir de diferentes precursores, dentre os quais podem ser citados os resíduos agroindustriais.

Desta forma, surge o interesse em aplicar um dos principais resíduos da cadeia avícola para preparação de carvões ativados, visto que este material é rico em madeira, o que pode contribuir para a redução de custos de disposição deste material, além de reduzir os impactos ambientais causados pelo seu descarte.

A presente pesquisa irá avaliar a capacidade de adsorção de surfactantes aniônicos a partir do emprego de um carvão ativado quimicamente com ácido fosfórico, na forma de pó finamente dividido, utilizando cama de aviário como precursor. A teoria do processo de adsorção, as análises estruturais e os principais modelos matemáticos que definem as operações de adsorção serão descritos e aplicados para caracterização do material e avaliação de sua capacidade de remoção de tensoativos aniônicos em efluentes líquidos de frigoríficos de aves.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVOS GERAIS

O principal objetivo desta pesquisa é avaliar o uso de cama de aviário, um resíduo da avicultura, para produção de carvão ativado quimicamente e avaliar sua aplicação na remoção de surfactantes aniônicos em efluentes líquidos de um frigorífico.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Preparar e caracterizar os carvões ativados com ácido fosfórico utilizando a cama de aviário como matéria-prima.
- ✓ Avaliar a influência da temperatura, razão de ácido fosfórico e água e tempo de ativação nas características estruturais e capacidades de adsorção dos carvões ativados na remoção de surfactantes aniônicos.
- ✓ Analisar a cinética de adsorção e descrever o modelo matemático para prever o processo de adsorção.
- ✓ Obter as isotermas de adsorção e o modelo matemático para descrever o equilíbrio para remoção de tensoativos aniônicos em efluentes líquidos de um frigorífico.
- ✓ Avaliar o volume de espuma formado em função do emprego de diferentes tensoativos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. SURFACTANTES

Os surfactantes são agentes tensoativos que consistem em cadeias moleculares com uma parte hidrofóbica, contendo de 10 a 20 átomos de carbono, (como alquil benzenos, alquil fenóis, álcool, parafina ou um polioxipropileno), e uma parte hidrofílica que pode conter grupos ionizáveis na água, tais como sulfatos, carboxilatos, sulfonatos ou grupamento quaternário de amônio. No entanto, alguns grupos da estrutura hidrofílica podem não ser ionizáveis em água, tal como o polioxietileno, tornando o surfactante não iônico (GARDINGO, 2010).

A presença das estruturas supracitadas confere a estes compostos atividade superficial, o que modifica a tensão superficial das soluções ou solventes no qual estiver dissolvido, possuindo a tendência de acumular-se em interfaces ar-água, óleo-água e em sólidos, alterando as características da interface (CLARA, 2007; SILVA, 2006).

Dependendo do grupo que estiver presente na estrutura hidrofílica, os surfactantes podem ser aniônicos (os quais possuem cargas negativas quando dissociados em água), catiônicos (possuem cargas positivas quando em soluções aquosas) e não iônicos (normalmente contendo o grupo hidrofílico polioxietileno, que interagem fortemente com a água através de ligações de hidrogênio). Também existem os surfactantes zwitteriônicos ou anfóteros, os quais são os únicos que apresentam propriedades combinadas de surfactantes iônicos e não iônicos, que predominam uma em relação à outra conforme o pH do meio (REIS, 2010).

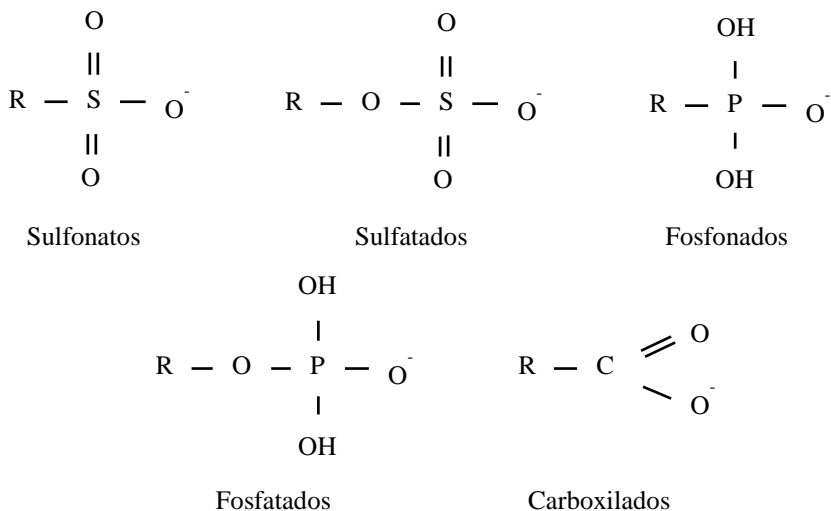
As moléculas de surfactantes apresentam-se em meios diluídos na forma de estruturas monoméricas, porém estes compostos possuem também a propriedade de formar agregados moleculares quando há saturação na solução das interfaces disponíveis. Estes agregados são denominados micelas e sua ocorrência é delimitada pela concentração micelar crítica (CMC), na qual concentrações mais altas que a crítica há formação de micelas. (RIOJA, 2009).

3.1.1. Surfactantes aniônicos

Os surfactantes aniônicos são compostos que possuem um ou mais grupos polares que, quando dissolvidos em água, originam íons carregados negativamente.

Os grupos ligados à parte hidrofílica do surfactante, conforme Figura 1, podem ser sulfonatos e fosfonados, quando há ligação do enxofre ou fósforo, respectivamente, ligados ao carbono. No caso dos fosfatados, sulfatados e carboxilados, há ligação direta do carbono ao oxigênio (SOUZA, 2006).

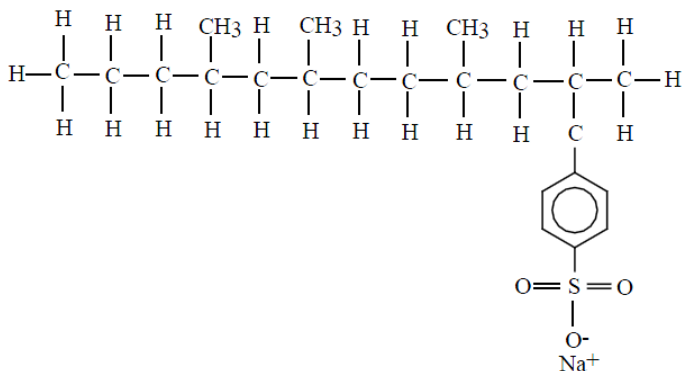
Figura 1 – Grupos hidrofílicos aniônicos.



Os tensoativos aniônicos têm participação majoritária nas formulações de detergentes de uso doméstico e industrial correspondendo de 65 a 70% das vendas mundiais. Os detergentes em pó, por exemplo, são formulados com 12% de surfactantes (SOUZA, 2006; TRAJANO, 2011).

O tensoativo aniônico sintético alquilbenzeno sulfonato (ABS – Alkylbenzene Sulfonate), demonstrado na Figura 2, foi o primeiro surfactante sintetizado, na década de 40, sendo amplamente empregados e dominando o mercado entre os anos de 1950 e 1965. No entanto, estes compostos possuem uma biodegradabilidade muito baixa devido à presença de cadeias ramificadas. Esta característica ocasiona a formação de espumas e uma redução na transferência de oxigênio à biota aquática (GARDINGO, 2010).

Figura 2 – Estrutura molecular do alquilbenzeno sulfonato.

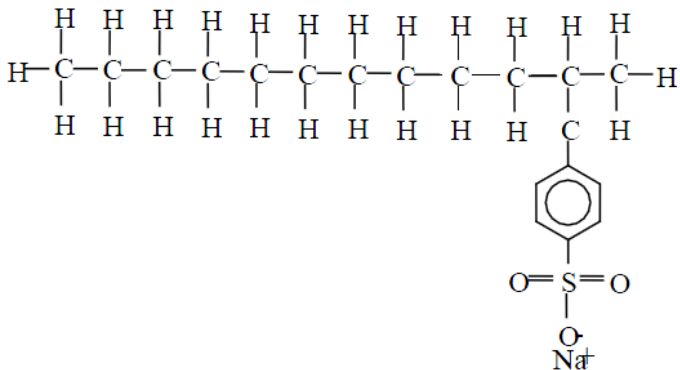


Fonte: PERES, 2005.

A publicação do Decreto Federal nº 79.094, de 05 de Janeiro de 1977, Art. 68, estabelece que no período de quatro anos da publicação deste regulamento, ficaria proibida a fabricação, comercialização ou importação de saneantes de qualquer natureza, contendo tensoativo aniônico, não biodegradável.

Na busca de solucionar o problema de baixa biodegradabilidade dos ABS no meio ambiente e atender as legislações vigentes, foram desenvolvidas rotas para produção de tensoativos com cadeias alquílicas lineares, os quais pela ausência de ramificação possuem melhor biodegradabilidade.

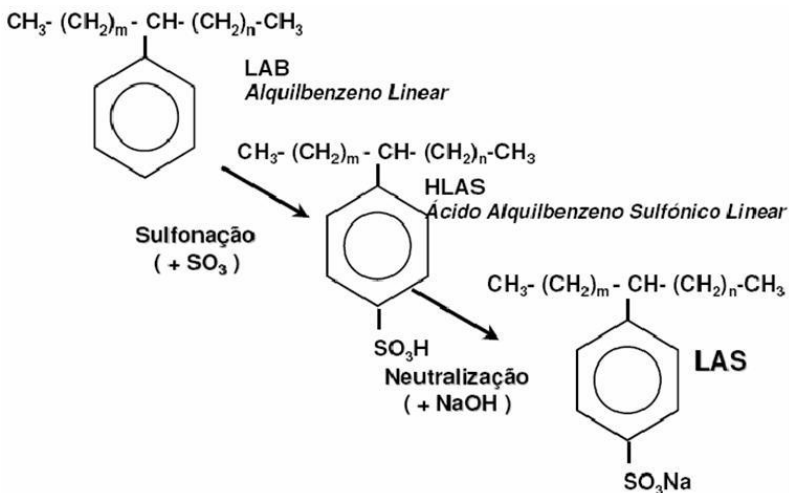
O alquilbenzeno linear sulfonato (LAS – Linear Alkylbenzene Sulfonate), cuja estrutura está definida na Figura 3, foi introduzido no mercado em 1964 e atualmente é o tensoativo mais empregado mundialmente, sendo produzidas aproximadamente 3 milhões de toneladas por ano, o que corresponde a 28% do volume total de surfactantes. Os motivos determinantes para tal demanda é que este composto possui rotas de fabricação mais econômicas e eficazes, além de possuir flexibilidade na formulação de detergentes, devido sua estrutura química e às suas propriedades físico-químicas (TRAJANO, 2011).

Figura 3 – Estrutura molecular do alquilbenzeno linear sulfonado.

Fonte: PERES, 2005.

O surfactante LAS é produzido a partir da matéria-prima alquilbenzeno linear (LAB – Linear Alkylbenzene) pelo emprego de agentes sulfonantes como ácido sulfúrico (H₂SO₄) ou trióxido de enxofre gasoso (SO₃) na reação de sulfonação, conforme Figura 4. No entanto, este processo de reação é incompleto, mantendo de 1 a 3% de LAB, o qual será carregado para efluentes (GARDINGO, 2010). No intuito de otimizar a reação, reduzindo o percentual de LAB, emprega-se o SO₃ em reator de filme descendente, pois este tipo de operação permite maior contato das porções de gás e líquido, mantendo a temperatura da fase orgânica e da interface líquido-gás constantes e próximas da temperatura ótima, evitando reações indesejadas pelo aumento excessivo da temperatura. Desta forma, este processo demonstra maior eficiência e um produto de melhor qualidade, o que ocasionou um aumento deste mecanismo nos últimos anos.

Figura 4 – Reação de sulfonação de alquilbenzeno linear.



Fonte: PERES, 2005.

Os tensoativos aniônicos LAS são constituídos por cadeias alquiladas lineares variando de 10 a 16 carbonos, predominando 10 a 13 carbonos na estrutura molecular (CHITIKELA, 1994).

3.1.2. Impacto ambiental dos surfactantes

A presença de LAS nos corpos d'água pode ocasionar impactos ambientais devido possíveis alterações na atividade biológica de microrganismos vivos, o que pode estar associado a interação destes compostos às proteínas, peptídeos e fosfolipídeos das membranas celulares. Tal ligação pode alterar a estrutura destes polipeptídeos e mudar a carga superficial das moléculas, o que conduzirá a uma modificação na função biológica. Isto pode ocasionar deterioração de processos biológicos de tratamento de efluentes quando em concentrações elevadas de tensoativos, aumentando o tempo de retenção do efluente nos sistemas de tratamento. Os surfactantes também causam desvantagens nos processos físico-químicos de tratamento de efluentes, pois estes podem alterar os parâmetros morfológicos dos flocos, reduzindo a habilidade de floculação das partículas, dificultando a separação dos sólidos nos sedimentadores (ABOULHASSAN *et al.*, 2006; BIZUKOJC, 2006; CSERHÁTI *et al.*, 2002).

Os efeitos tóxicos dos tensoativos sobre a biota aquática, segundo Mungray (2008), podem ser observados em concentrações de até $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$, ocasionando danos às guelras de peixes, excesso de secreção de muco, diminuição da respiração e danos nos padrões de deslocamento de larvas de mexilhão. Foram reportados também efeitos tóxicos sobre o crescimento e reprodução de invertebrados presentes nos solos, devido concentrações de 40 a 60 mg de surfactantes. kg^{-1} de lodo ativado.

Segundo Penteadó, *et al.* (2006) o LAS possui elevada toxicidade. Dentre os 39 componentes que são utilizados na formulação dos detergentes domésticos, verificou-se que os tensoativos são responsáveis por 10,4 a 98,8% da toxicidade medida através de testes biológicos. O aumento do tamanho da cadeia do LAS provoca um aumento da toxicidade. Estudos ecotoxicológicos com bioindicador *Daphnia magna* indicaram que os homólogos de cadeias maiores têm o maior potencial toxicológico. Assim, foram encontrados valores de LC_{50} (concentração letal para 50% dos indivíduos expostos) iguais a $13,9 \text{ mg.L}^{-1}$ para o homólogo com dez átomos de carbono e $1,22 \text{ mg.L}^{-1}$ para o homólogo com quatorze átomos de carbono.

Os impactos ambientais causados pelos tensoativos aniônicos também estão relacionados à presença de espumas, que causa inibição dos processos autodepurativos, afetando a remoção de metais pesados e impurezas e podendo ocasionar a disseminação de microrganismos patogênicos. Além disso, ocasionam um decréscimo na dispersão do oxigênio nos corpos d'água, não suprimindo os microrganismos aeróbicos de forma eficiente. Outra preocupação é a possível desnaturação de enzimas ou rompimento de membranas celulares, dificultando a excreção de metabólitos tóxicos (PINHEIRO FILHO, 2008).

No Brasil, a legislação que rege os limites de substâncias tensoativas que reagem com o azul de metileno é a Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005, na qual os limites toleráveis para águas doces de classe 1, 2 e 3 é $0,5 \text{ mg LAS.L}^{-1}$ e para águas salinas e salobras é $0,2 \text{ mg LAS.L}^{-1}$, conforme demonstrado no Anexo 8.1. No entanto, esta Resolução nada cita sobre padrões de máximos de surfactantes aniônicos em efluentes, bem como não há esta definição na Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011, no entanto esta legislação cita, no Artigo 5º, Parágrafo 2º, que para os parâmetros não incluídos nas metas obrigatórias e na ausência de metas intermediárias progressivas, os padrões de qualidade a serem obedecidos no corpo receptor são os que constam na classe na qual o corpo receptor estiver enquadrado.

O estado de Santa Catarina, através do Decreto Estadual nº 14.250, de 05 de junho de 1981, regulamenta a emissão de surfactantes aniônicos em efluentes com limite máximo de 2,0 mg LAS.L⁻¹.

3.1.3. Degradação de surfactantes

Diferentes técnicas têm sido utilizadas para remover surfactantes de soluções aquosas, tal como degradação biológica, oxidação avançada e adsorção. No entanto, o tratamento biológico aeróbio é considerado um dos mais eficientes, mas gera elevado volume de lodo que deverá ser disposto no ambiente posteriormente. Processos de oxidação avançada podem ser onerosos e podem gerar poluição secundária devido emprego de reagentes químicos (MI-NA, *et al.*, 2005).

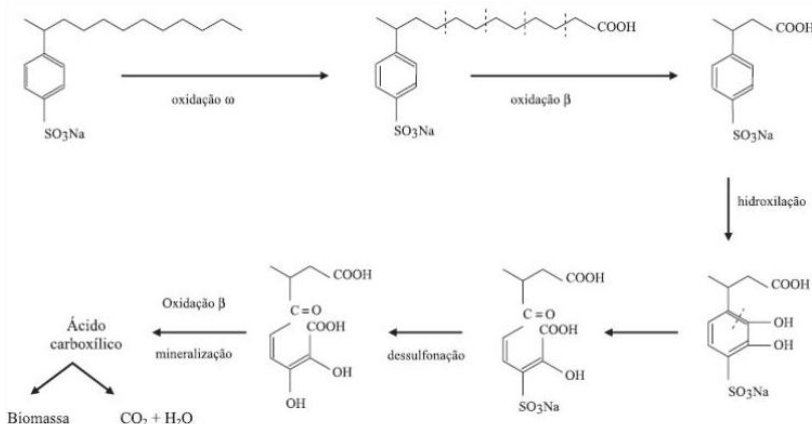
A biodegradação aeróbia oferece custos relativamente baixos, pois culturas mistas de microrganismos encontradas no ambiente ou em estações de tratamento podem degradar o LAS através das reações mostradas na Figura 5, ocorrendo a quebra da cadeia hidrofóbica do tensoativo, provocando um aumento na concentração micelar crítica. Essa modificação estrutural do tensoativo altera a estrutura do composto, eliminando as propriedades surfactantes. Na segunda etapa, os produtos resultantes da degradação são mineralizados, ou seja, transformados em CO₂, água e sais minerais. O principal mecanismo de biodegradação aeróbica do LAS envolve a degradação da cadeia alquílica, seguida do grupo sulfonato e, finalmente, do anel aromático. A quebra da cadeia alquílica é iniciada com a conversão oxidativa do grupo metila terminal transformando-se através da oxidação enzimática (oxidação ω) em álcool, aldeído e, posteriormente, em ácido carboxílico. Por sua vez, o ácido carboxílico é submetido à oxidação β que é catalisada por enzimas alcano monooxigenase e deidrogenases. Esse mecanismo de degradação ocorre predominantemente na natureza. Posteriormente, ocorre a oxidação do anel aromático e o rompimento da ligação carbono-enxofre, liberando sulfato (dessulfonação). A etapa mais difícil é a ruptura da ligação do radical alquila com o anel aromático sulfonado, o que pode ocasionar a presença de tensoativos aniônicos em efluentes mesmo após o tratamento biológico. Devido a efeitos estéricos, a biodegradação aeróbica é mais rápida quanto mais linear for o LAS (PENTEADO *et al.*, 2006; OLIVEIRA, 2010; PEREIRA FILHO, 2008).

A degradação anaeróbia de tensoativos aniônicos durante muito tempo foi considerada como inexistente, pois os surfactantes são prejudiciais e considerados inibidores severos da digestão anaeróbia,

ocasionando recalcitrância deste composto, o qual posteriormente pode ser dispersado nos solos por disposição do lodo anaeróbico na agricultura, trazendo malefícios aos lençóis freáticos e à biota (GAVALLA, 2002).

No entanto, publicações recentes têm indicado biodegradação primária e até remoção limitada de LAS sob condições anaeróbicas, pois algumas informações, ainda que limitadas, demonstram que as bactérias anaeróbicas degradam os surfactantes aniônicos para aproveitamento do enxofre e podem também degradar parcialmente o carbono como fonte de energia na ausência de fonte adicional de carbono (MUNGRAY, 2008).

Figura 5 – Degradação biológica aeróbia de alquilbenzeno linear sulfonado.



Fonte: PENTEADO *et al.*, 2006.

A oxidação avançada é o processo no qual elétrons são removidos de uma substância, gerando o radical livre hidroxila ($\bullet\text{OH}$), aumentando o seu estado de oxidação, pois a alta reatividade destrói inúmeros compostos de maneira rápida e não-seletiva conduzindo à mineralização parcial ou completa do contaminante. O radical hidroxila é capaz de oxidar compostos orgânicos por retirada de hidrogênio. A reação gera radicais orgânicos, os quais por adição de oxigênio molecular produzem radicais peróxil. Estes intermediários participam da reação de degradação oxidativa, levando finalmente a dióxido de carbono, água, e sais inorgânicos. A produção de $\bullet\text{OH}$ se dá através de diferentes

caminhos, tais como $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ (Fenton), $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+3}$ (Fenton-modificado), $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}(\text{Fe}^{+3})/\text{hv}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+3}$ -oxalato, Mn^{+2} /ácido oxálico/ O_3 , $\text{TiO}_2/\text{hv}/\text{O}_2$, $\text{TiO}_2/\text{hv}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3/hv e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{hv}$ (RIOJA, 2009).

No entanto, estes processos de degradação ainda possuem aplicações restritas, sendo que seu emprego para remoção de surfactantes está em fase experimental, havendo necessidade de rotas mais econômicas para geração de radicais livres, no intuito de reduzir os custos e garantir processos que levem os compostos até a conversão completa em CO_2 , água e sais minerais, para empregá-los em escala industrial (ROMANELLI, 2004).

Entre os processos empregados, a adsorção de surfactantes tem sido amplamente estudada e vem apresentando elevada eficiência de remoção e interesse econômico com a utilização de materiais adsorventes de baixo custo.

3.1.4. Presença de surfactantes em efluentes frigoríficos

A presença de tensoativos nos efluentes de frigoríficos deve-se ao emprego de detergentes nos processos de higienização das indústrias. Estes processos nas indústrias de alimentos podem ser divididos em remoção da sujidade grosseira, remoção da sujeira residual com auxílio de agentes químicos, enxágue para remoção do detergente e sujidades e posterior desinfecção do ambiente e equipamentos (PIRES, 2005).

A higienização consiste num conjunto de procedimentos cujo objetivo é a garantia de um ambiente limpo e livre de potenciais contaminantes. Assim, deverá assegurar a eliminação dos materiais indesejáveis (restos de alimentos, corpos estranhos, resíduos de produtos químicos e microrganismos) das superfícies a um nível tal que, os resíduos que persistirem não prejudiquem a qualidade e segurança do produto, bem como a saúde dos consumidores. Se a higienização for conduzida de forma adequada, apesar de não eliminar a totalidade dos microrganismos presentes, reduzirá consideravelmente a carga microbiana (CASTRO, 2008).

A função dos detergentes será auxiliar na remoção de sujidades como gorduras, óleos, proteínas, hidratos de carbono e minerais, sendo que os surfactantes presentes na composição reduzirão a tensão superficial melhorando a dispersão e emulsificação dos compostos orgânicos como gorduras e óleos e auxiliando na remoção de demais sujidades (CASTRO, 2008).

3.2. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO

Os carvões ativados são materiais amorfos com elevado teor de carbono e baixa concentração de matéria inorgânica, possuindo elevada área superficial e porosidade, podendo ser produzido a partir de matérias-primas como cascas de coco, de arroz, de nozes, carvões minerais (antracita, betuminoso, linhito), madeiras, turfas, resíduos de petróleo, ossos de animais, caroços de pêssego, de damasco, de amêndoa, de ameixa, de azeitona e grão de café, entre outros materiais carbonáceos (AL-SWAIDAN, 2011; CLAUDINO, 2003; COUTO, 2009).

A porosidade do carvão ativado e seu elevado teor de carbono deve-se à remoção de água e outros compostos voláteis, ocorrendo uma distribuição de micro, meso e macroporos na estrutura da partícula, a qual apresenta grande importância na capacidade de adsorção das substâncias a serem adsorvidas. Devido a elevada capacidade de adsorção, estes materiais são amplamente aplicados em processos de separação e purificação de produtos e tratamento de efluentes líquidos e gasosos (MUSSATTO *et al.*, 2010).

A produção de carvões ativados a partir de matérias-primas ricas em carbono é realizada pela carbonização em atmosfera inerte e ativação destes materiais, sendo a ativação classificada como química e física.

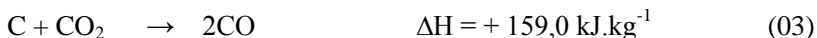
3.2.1. Ativação física

A ativação física, também denominada gaseificação, ocorre em temperaturas entre 700 e 1000 °C na presença de gases parcialmente oxidantes como vapor d'água, dióxido de carbono ou mistura de ambos sobre o material carbonoso. A ativação com dióxido de carbono é uma ativação menos enérgica comparada à ativação com vapor, conforme Equações 01 a 03. Ocorre em temperatura entre 850 °C e 1000 °C. Como o dióxido de carbono uma molécula maior do que a água, a difusão mais lenta ocorre através da estrutura porosa do carbono, diminuindo assim a quantidade de microporos (CAPUDI, 2010).

- Vapor d'água:



- Dióxido de carbono:



O processo de ativação física é dividido em duas etapas, ocorrendo primeiramente a carbonização em temperaturas mais baixas que durante a ativação (400 °C), no qual se removem componentes voláteis e gases leves (CO, H₂, CO₂ e CH₄), gerando uma massa de carbono fixo e uma estrutura primária que favorece a ativação. Nesta fase os poros criados são pequenos e praticamente inacessíveis. Na sequência ocorre a ativação através de reações secundárias dos carbonos desorganizados com os gases ativantes, promovendo um aumento da porosidade do carvão devido estes átomos serem mais reativos, ou seja, insaturados, sendo eliminados sob a forma de monóxido de carbono. A perda seletiva de carbono produz um alargamento da porosidade, em que o volume dos poros aumenta (CLARK, 2010).

A ativação com dióxido de carbono leva à criação e ampliação de pequenos microporos, enquanto a ativação com vapor d'água promove somente a ampliação dos microporos existentes na estrutura do carvão, produzindo então carvões ativados com meso e macroporos. Uma vantagem da ativação com vapor d'água é que possui menor custo que com CO₂ (OLIVEIRA, 2008).

De modo geral, a ativação física produz uma estrutura de poro tipo fenda bastante fina, tornando os carvões assim obtidos apropriados para o uso em processo de adsorção de gases. Já a ativação química gera carvões com poros grandes, muitas vezes em forma cilíndrica, sendo mais apropriados para aplicações de adsorção em fase líquida (CLARK, 2010).

3.2.2. Ativação química

O processo de ativação química ocorre com a aplicação de um agente químico ativador, sendo que os compostos mais empregados são o ácido fosfórico, cloreto de zinco, ácido sulfúrico, hidróxido de sódio e hidróxido de potássio. Neste método de ativação, o material é impregnado com o composto químico e posteriormente é carbonizado a temperaturas que variam de 300 a 900 °C, em atmosfera inerte ou praticamente isenta de oxigênio, pois este é um oxidante muito intenso e levaria a uma degradação excessiva da estrutura do material carbonoso e uma porosidade pouco favorável (CAPUDI, 2010; SANTOS 2006).

Dentre os agentes de ativação, o ácido fosfórico apresenta vantagens, pois não é um composto poluente quando comparado ao cloreto de zinco, sendo possível ser eliminado pelo arraste com água e ainda ser reutilizado após a lavagem (CLARK, 2010).

O emprego destes agentes inibe a formação de betuminosos no interior dos poros, devido capacidade desidratante, pois em temperaturas de carbonização as moléculas de água reagem com a lignina gerando tais compostos, os quais poderiam preencher ou bloquear os interstícios formados, tornando-os inacessíveis e reduzindo a porosidade (LIMA, 2010; SANTOS, 2006).

Dentre as hipóteses sugeridas para a formação da estrutura porosa dos carvões ativados quimicamente destaca-se a proposta por Jagtoyen e Derbyshire (1998), na qual o ácido fosfórico já em temperaturas abaixo de 100 °C reage com a lignina e a hemicelulose ocasionando hidrólise, desidratação e ruptura das ligações aril-éter, levando a uma contração do material. No entanto, aumentando-se a temperatura acima de 150 °C são formados ésteres fosfóricos pela ligação do agente ativador com os grupos hidroxila da lignina, o que afasta as cadeias, gerando uma expansão da estrutura e redistribuição dos carbonos remanescentes. Caso o aumento contínuo da temperatura seja mantido, ocorrerá na sequência a polimerização dos grupos fosfato, originando polifosfatos que contribuirão para distribuição de poros mais amplos. Acima de 450 °C o ácido fosfórico é eliminado da estrutura, aumentando o volume de mesoporos na estrutura (NAHIL, 2012; SABIO *et al.*, 2003).

A ativação química apresenta vantagens em relação ao processo de ativação física, tais como menor temperatura de pirólise e maior rendimento, pois o ácido acelera o processo de degradação e posterior reorganização das estruturas, sendo que estas temperaturas contribuem para uma menor liberação de voláteis formados, retendo-os na fase sólida. Além disso, a carbonização e ativação podem ocorrer em um único processo e a área superficial apresenta-se muitas vezes maiores para este método de ativação (LIMA, 2010).

Nahil e Williams (2012) estudaram a ativação química com ácido fosfórico de caule de algodão em atmosfera inerte com temperaturas entre 500 a 800 °C. A ativação das amostras foi realizada empregando-se concentrações de 0,3:1, 0,75:1, 1,5:1 e 3:1 g.g⁻¹ de ácido fosfórico:caule de algodão, as quais foram mantidas em temperatura ambiente durante 01 hora para permitir a impregnação e depois secas à 110 °C por 48 horas. A carbonização ocorreu em leito estático por 02 horas. Posteriormente as amostras foram lavadas até pH 6-7 e secas à 110 °C por 24 horas. As caracterizações e análises termogravimétricas

demonstraram que quanto maior a razão de impregnação, maior será a perda de massa devido a agressividade do reagente e volatilização da matéria orgânica. O efeito do aumento da temperatura de carbonização também aumentará a área com o aumento da temperatura, chegando a áreas de $1400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ em $800 \text{ }^\circ\text{C}$, no entanto o volume de mesoporos não sofre alteração. O aumento de área talvez ocorra devido a gaseificação parcial de carbono pelo P_2O_5 e a eliminação de $\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$ e $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{-2}$. Os autores também constataram que em $600 \text{ }^\circ\text{C}$, com o emprego de uma razão de concentração de ácido fosfórico:água de 1,5, uma área superficial de $1400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e o maior volume de mesoporos, sendo $0,29 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ foram obtidos.

Girgis *et al.* (2011) avaliaram o desenvolvimento de microporos, mesoporos e área BET de diferentes materiais carbonosos, empregando ativações físicas, químicas e somente pirólise. Na ativação química os precursores foram impregnados com solução de 50% de ácido fosfórico por 12 horas e carbonizados à $500 \text{ }^\circ\text{C}$ por 02 horas, sendo posteriormente lavados até $\text{pH} \leq 6,5$. Os experimentos demonstraram que a ativação química provou ser a mais recomendada por conduzir a alto rendimento (46,4%), percentual baixo de cinza (3,7%) e carvões com boa qualidade de adsorção devido áreas superficiais ($1022 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) e excelente volume de mesoporos ($0,412 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). A quantidade máxima adsorvida ($q_{\text{máx}}$) foi atingida também quando houve o emprego de ácido fosfórico, sendo igual $190 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ para casca de semente de algodão.

A aplicação de casca de arroz na produção de carvões ativados tem despertado interesse dos pesquisadores devido ao grande volume de resíduo gerado. Wang *et al.* (2011) impregnaram cascas de arroz com ácido fosfórico nas razões de 1:1 a 1:6 (precursor:agente ativador) em temperaturas entre 300 a $700 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo o tempo de ativação alternado entre 0,5 a 02 horas em atmosfera inerte de nitrogênio. Os materiais foram lavados e secos à $120 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 horas. Os dados obtidos demonstraram que as melhores áreas superficiais estão entre as razões de ativação de 1:4 e 1:2, apresentando áreas de 2530 e $2610 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente. Os volumes de poros atingiram um máximo em temperaturas de ativação de $600 \text{ }^\circ\text{C}$ e tempo de 1,5 hora, sendo o valor igual a $1,98 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

Aznar (2011) utilizou resíduos de grãos de café ativados para avaliar os processos de ativação utilizando vapor e ácido fosfórico. Os precursores foram peneirados, lavados e secos durante 24 horas em $110 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo que a ativação química ocorreu com diferentes concentrações de ácido fosfórico (30, 40 e 50%), sendo as amostras agitadas durante 01 hora. Após este processo, as mesmas foram secas durante 24 horas à

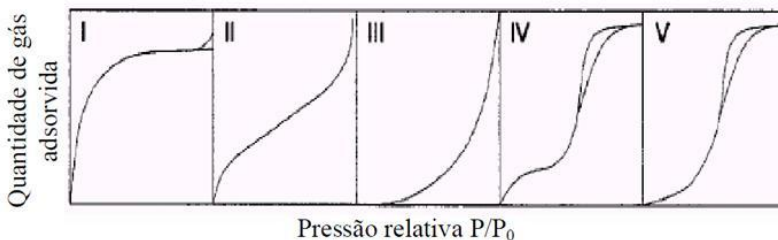
110 °C. As temperaturas de carbonização empregadas variaram de 500 a 700 °C sob fluxo contínuo de N₂. Na sequência as amostras foram lavadas e secas durante 24 horas à 110 °C. O melhor rendimento em massa de carbono verificado foi de 60,59%, sob as condições de 30% de ácido fosfórico e 600 °C, sendo que os piores resultados ocorreram em ativação física (18%). As áreas superficiais e os volumes de poros tiveram seus resultados otimizados sob as condições de 40% de ácido e 600 °C, obtendo-se 695,59 m².g⁻¹ e 0,585 cm³.g⁻¹, respectivamente.

3.2.3. Área superficial

A capacidade de adsorção de um material adsorvente depende diretamente de sua área superficial, portanto o conhecimento desta é de suma importância para a análise detalhada do material empregado em determinado processo.

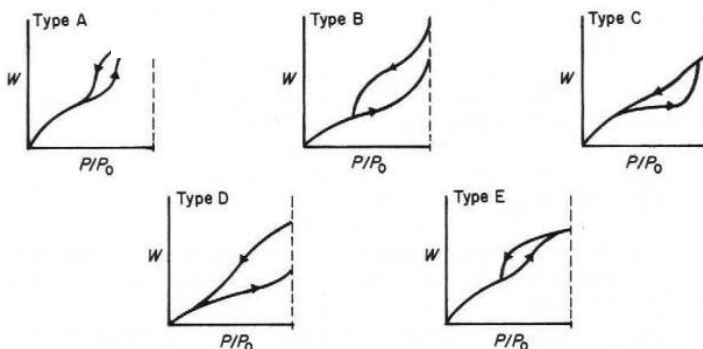
O método amplamente aplicado para o cálculo desta área está fundamentado no equilíbrio de adsorção de um gás ou vapor em condições isotérmicas, pois o sólido passa a adsorver o gás, ocorrendo um aumento da massa de sólido e um decréscimo da pressão do gás. A partir da isoterma de adsorção e dessorção deste gás ou vapor é possível determinar a área superficial. Para a determinação da área superficial geralmente emprega-se N₂ e os dados de equilíbrio da pressão de vapor são ajustados pelo modelo de BET, que foi criado em 1938 por Brunauer, Emmett e Teller. Conforme demonstrado nas Figuras 6 e 7, a avaliação visual das isotermas pode trazer informações sobre a estrutura existente no material utilizado.

Figura 6 – Classificação BET das isotermas: I – adsorção em microporos; II – adsorção em sistema não poroso; IV – histerese devido presença de mesoporos; III e V – adsorção mais forte entre moléculas do adsorvato do que com o sólido.



Fonte: BRUNAUER *et al.*, 1939.

Figura 7 – Classificação das histereses: a – mesoporo cilíndrico; b – mesoporo tipo fenda; c ou d – mesoporos cônicos ou em forma de cunha; e – mesoporos em forma de garrafa.



Fonte: JUHOLA e WIIG, 1949.

A equação BET de Brunauer-Emmet-Teller foi desenvolvida com o objetivo de relacionar valores obtidos a partir das isotermas de adsorção com a área específica de um sólido. Para tal, é obtido o volume da monocamada (V_m) através do volume de gás adsorvido (V) a uma determinada pressão, conforme Equação 04. A área S_{BET} pode então ser calculada pela Equação 05 (BRUNAUER *et al.*, 1939).

$$\frac{1}{V_g \cdot \left(\frac{P_0}{P} \right)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (04)$$

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N}{22,414} \quad (05)$$

V_g = volume de gás adsorvido a pressão P ;

V_m = volume de gás requerido para formar a monocamada;

P/P_0 = pressão relativa do adsorbato;

C = é a constante de adsorção;

N = número de Avogadro;

S_{BET} = área BET.

3.2.4. Distribuição do tamanho de poros

A distribuição de tamanho de poros em um adsorvente depende do material e dos métodos utilizados para formação da estrutura porosa, sendo este um parâmetro diretamente relacionado à área total do sólido.

O método comumente empregado para avaliar a distribuição de tamanhos ou de volume de poros em função do diâmetro deste é o cálculo a partir da pressão relativa na qual os poros são preenchidos com um líquido proveniente da condensação de um gás. O processo inverso, ou seja, a evaporação do líquido contido no poro, também pode ser utilizado (CLAUDINO, 2003).

Dentre os modelos matemáticos propostos para avaliação das isotermas relacionadas à adsorção e dessorção, destacam-se os modelos de Barret, Joyner e Halenda (BJH) e Horváth e Kawazoe (HK). O método BJH utiliza a Equação 06, denominada Equação de Kelvin para poros cilíndricos, e assume o esvaziamento progressivo dos poros cheios de líquido com o decréscimo da pressão. Pode ser aplicado tanto ao ramo de adsorção como ao de dessorção da isoterma, desde que o decréscimo da pressão se inicie do ponto onde os poros sejam considerados totalmente preenchidos, normalmente para P/P_0 igual a 0,95 ou uma pressão igual a 95% da pressão de saturação.

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{2 \cdot \gamma \cdot \bar{V}}{r \cdot R \cdot T} \quad (06)$$

O método HK é baseado na adsorção de nitrogênio a 77 K e a baixas pressões, sendo os dados da isoterma analisados através das Equações 07, 08 e 09.

$$R \cdot T \ln \left(\frac{P_0}{P} \right) = N \cdot \frac{N_s \cdot A_s + N_A \cdot A_A}{\sigma^4 \cdot (1-d)} \cdot \left[\frac{\sigma^4}{3 \cdot \left(1 - \frac{d}{2}\right)^3} - \frac{\sigma^{10}}{9 \cdot \left(1 - \frac{d}{2}\right)^9} - \frac{\sigma^4}{3 \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^3} - \frac{\sigma^{10}}{9 \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^9} \right] \quad (07)$$

$$A_S = \frac{6.m_e.c^2.a_S.a_A}{\frac{a_S}{x_S} + \frac{a_A}{x_A}} \quad (08)$$

$$A_A = \frac{3.m_e.c^2.x_A.a_A}{2} \quad (09)$$

3.2.5. Microscopia eletrônica de varredura

A caracterização de materiais por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) gera imagens em preto e branco da microestrutura superficial, com aumento de até 300.000 vezes.

A imagem eletrônica é formada pela irradiação de um fino feixe de elétrons na amostra, sob condições de vácuo, sendo que o resultado da interação deste com a amostra é a emissão de elétrons secundários retroespalhados e absorvidos, assim como de raios-x característicos, permitindo a obtenção de um contraste diretamente relacionado ao peso atômico (LIMA, 2010).

3.2.6. Difração de raios-x

A difração de raios-x é uma técnica utilizada na caracterização de materiais pela reflexão dos planos de uma rede cristalina, pois ao incidir um feixe de raios-x em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração, ou seja, a estrutura cristalina funciona como uma rede de difração tridimensional na qual os fótons são desviados para todas as direções. Desta forma é possível a avaliação do arranjo da estrutura molecular, dos ângulos e distâncias dentro da estrutura cristalina e das distâncias de Van Der Walls entre átomos de diferentes moléculas, sendo possível também o estudo das ligações de hidrogênio e forças inter e intramoleculares (FRANCISCHETTI, 2004; LIMA, 2010).

3.2.7. Número de iodo

O número de iodo está relacionado à adsorção de moléculas de pequeno peso molecular, sendo utilizado como indicador da capacidade adsorptiva e indiretamente da quantidade de microporos dos carvões

ativado. O método baseia-se na obtenção da quantidade, em miligramas, de iodo removido, por meio da adsorção, em 1,0 g de adsorvente. A quantidade de iodo adsorvida é obtida a partir da medida do residual de iodo após um determinado tempo de contato com o carvão ativado, sendo o resultado expresso em $\text{mgI}_2 \cdot \text{g}^{-1}$, conforme NBR 12073 – MB 3410 (ABNT, 1991).

3.3. ADSORÇÃO

O fenômeno de adsorção é classificado como físico e/ou químico. Estas duas classes podem ser diferenciadas pela força de interação, calor de adsorção, camadas formadas e reversibilidade da adsorção.

A adsorção química ou quimissorção ocorre por interação química entre adsorvato e adsorvente, conduzindo à formação de um composto químico de superfície ou complexo de adsorção, ocorrendo desta forma compartilhamento de elétrons (KOENIG, 2007). Portanto, este processo ocorre somente em monocamada, podendo ser seguido de camadas adicionais de moléculas ligadas fisicamente, além de ser seletivo. A quimissorção é geralmente irreversível devido seu calor de adsorção ser superior a $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (mesma ordem de grandeza dos calores de reação química), sendo necessária uma significativa quantidade de energia para remover solutos quimicamente adsorvidos por complexação (PEREIRA, 2008).

A adsorção física ou fisissorção é resultado de forças de interação entre moléculas do adsorvente e do adsorvato maiores do que forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido (KLEINÜBING, 2006). Este processo ocorre pelas forças de Van der Waals (dipolo-dipolo e dipolo induzido) que agem na superfície do adsorvente, criando um campo de força que aprisiona a molécula da fase fluida. Devido estas fracas interações os processos de fisissorção são reversíveis, sendo o calor de adsorção uma quantidade de energia da ordem de grandeza da condensação de um gás (1 a $5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), o que torna o adsorvente passível de reutilização pois não há alteração química da superfície do sólido. Este processo de interação ocorre entre a superfície do adsorvente e o adsorvato, bem como entre as moléculas do adsorvato, existindo a formação de multicamadas, sendo o número destas limitadas pelo tamanho dos poros.

Independente da categoria de adsorção utilizada, em um determinado projeto deve-se sempre estar atento aos fatores que influenciam a capacidade de adsorção e sua cinética. Dentre os fatores

deve-se salientar o efeito da temperatura, pois esta é inversamente proporcional a quantidade adsorvida; da área superficial, a qual quanto maior a disponibilidade, maior será a quantidade adsorvida; da concentração inicial, pois esta irá influenciar na difusão, ou seja, o aumento da concentração inicial aumentará a cinética e a velocidade do fluxo, pois com o aumento desta ocorrerá uma redução na espessura da camada limite, aumentando o coeficiente de transferência de massa (FRANCISCHETTI, 2004).

3.3.1. Adsorventes aplicados na remoção de íons de metais pesados

A necessidade de remoção dos metais pesados em águas de abastecimento e efluentes, devido à conscientização ambiental atrelada ao rigor da legislação, tem impulsionado o desenvolvimento e descoberta de novos materiais adsorventes para aplicação em processos industriais que visam atender os parâmetros determinados pela Resolução nº 357, conforme discutido anteriormente. Estes estudos têm sido orientados na procura de tecnologias eficientes a baixo custo, pois muitas vezes o valor investido para o tratamento de águas e efluentes é restrito devido ao retorno financeiro desta operação.

Os adsorventes de carbono ativado são amplamente utilizados na remoção de metais pesados contaminantes. A utilidade destes deriva principalmente da presença de micro e mesoporos e a elevada área superficial resultante (FU, 2011).

As principais características deste adsorvente são sua alta capacidade de adsorção (elevada área superficial), alta densidade de empacotamento em leitos, baixo calor de adsorção, alta capacidade calorífica e elevada hidrofobicidade, garantindo a retenção somente dos compostos tóxicos presentes em efluentes e águas de abastecimento (KOENIG, 2007).

A elevada capacidade de remoção de íons metálicos, devido à ocorrência significativa de grupos funcionais com afinidade para esses adsorvatos, tem sido objeto de estudo no intuito de compreender o mecanismo das interações químicas que ocorrem na superfície deste adsorvente carbonáceo.

A utilização de carvão mineral é relativamente dispendiosa, sendo necessária a aplicação de materiais de baixo custo com alta eficiência. Kongsuwan *et al.* 2009, explorou a utilização de carbono ativado de cascas de eucalipto na adsorção de cobre (II) e chumbo (II), obtendo capacidades máximas de adsorção nos valores de 0,45 e 0,53 mmol/g respectivamente.

Schneider *et al.* (2005) investigaram a adsorção de cromo (III) utilizando carbono ativado de casca de coco, no intuito de determinar os parâmetros do adsorvente, bem como definir o efeito do pH e vazão na adsorção. A área superficial mensurada nesta pesquisa através do método BET foi $753 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, sendo o tamanho médio dos poros de 18 \AA . O valor de pH ideal entre 4 e 4,5, ocorrendo maior adsorção na vazão de $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Zanin e Figueiredo (2009) testaram um carvão comercial ativado por vapor d'água a $800 \text{ }^\circ\text{C}$, o qual possui uma área superficial de $872 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, com raio médio dos poros de 6 \AA e ponto de carga zero em pH 10,5 para remoção de chumbo (II) em leito fixo, sendo observada uma capacidade de retenção igual a $10,4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

Francischetti (2004) avaliou a remoção dos metais pesados Fe^{+2} , Mn^{+2} , Cr^{+3} , Cr^{+6} , Zn^{+2} e Cu^{+2} utilizando um compósito de óxido de ferro suportado em carvão mineral com área superficial de $4,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, sendo obtidas as seguintes capacidades máximas de adsorção: $\text{Mn}^{+2} = 1,87 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, $\text{Cr}^{+3} = 1,70 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, $\text{Zn}^{+2} = 1,65 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. A concentração de íons metálicos adsorvidos na fase sólida no equilíbrio foi a seguinte: $\text{Fe}^{+2} = 6,53 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, $\text{Mn}^{+2} = 1,98 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, $\text{Cr}^{+3} = 9,41 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, $\text{Cr}^{+6} = 0,185 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, $\text{Zn}^{+2} = 0,683 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ e $\text{Cu}^{+2} = 3,38 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

Guo *et al.* (2010) investigaram a utilização de carvão de camas de aviário na remoção dos metais pesados, obtendo capacidades máximas de adsorção de 404 mmol de Cu^{+2} , 945 mmol de Pb^{+2} , 236 mmol de Zn^{+2} e 250 mmol de Cd^{+2} por quilograma de carvão utilizado.

3.3.2. Adsorventes aplicados na remoção moléculas orgânicas

As técnicas de adsorção podem ser amplamente aplicadas para a remoção de diversos poluentes orgânicos presentes em águas, devido características como elevada área superficial, baixo custo, estrutura dos poros bem desenvolvida, alta capacidade de adsorção e alto número de grupos funcionais superficiais (MOURÃO *et al.*, 2011).

Segundo Sotelo *et al.* (2011), o emprego de carvões ativados tem sido considerada a mais eficiente metodologia para remoção de poluentes orgânicos, o que conduziu a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA – United States Environmental Protection Agency) a designar a adsorção com carvões ativos como a melhor tecnologia disponível para o tratamento de muitos destes compostos orgânicos que possuem regulamentação legal.

Em geral, tem se observado que os tamanhos de poros que fornecem a maior capacidade de adsorção estão correlacionados com as

dimensões das moléculas do adsorbato, por exemplo, a adsorção de pequenas moléculas se relacionam com o volume microporoso e a adsorção de grandes moléculas (como as moléculas de corantes e surfactantes) se correlacionam mais diretamente com o volume de meso e macroporos (SCHIMMEL, 2008).

Vargas *et al.* (2012) estudaram a adsorção dos corantes Ácido Amarelo 6, Ácido Amarelo 23 e Ácido Vermelho 18, comumente utilizados em indústrias de alimentos, empregando carvões ativados de vagem de flamboyant. Os valores de adsorção máxima, foram 674, 643 e 552 mg g⁻¹, respectivamente. O modelo de pseudosegunda ordem apresentou a melhor aproximação aos dados experimentais para os três adsorventes.

Mourão *et al.* (2011) avaliaram a aplicação de cascas de amêndoas e sarmentos como precursores para adsorção de compostos fenólicos presentes em águas, sendo obtida área BET de 956 m².g⁻¹.

Sotelo *et al.* (2011) empregaram carvão ativado granular comercial em leito fixo para remoção de diclofenaco e cafeína, compostos orgânicos poluentes presentes em efluentes de indústrias farmacêuticas e efluente domésticos devido emprego em produtos de uso pessoal. As capacidades adsorvidas foram de 155,6 mg.g⁻¹ e 63,7 mg.g⁻¹ de cafeína e diclofenaco, respectivamente.

A remoção de surfactantes nos efluentes tem despertado interesse no desenvolvimento de diversas tecnologias devido ao risco de poluição e redução na eficiência e outros processos de tratamento de efluentes pela presença deste composto orgânico.

Os principais mecanismos de adsorção de surfactantes podem ser divididos em troca iônica, que envolve a troca de contra-íons da solução adsorvidos no substrato pelos íons do tensoativo igualmente carregados; pareamento iônico, no qual ocorre a adsorção de íons do tensoativo na solução sobre sítios com cargas opostas na superfície do adsorvente; ligação de hidrogênio pela formação de ligações de hidrogênio entre adsorvente e adsorbato; adsorção por polarização de elétrons π , que ocorre quando o adsorbato contém núcleos aromáticos ricos em elétrons e o substrato sólido tem sítios fortemente positivos; adsorção por forças dispersivas, a qual ocorre via forças de Van der Waals entre o adsorvente e as moléculas do adsorbato; e interação hidrofóbica quando a mútua atração entre os grupos hidrofóbicos das moléculas do adsorbato e sua tendência em escapar do ambiente polar (aquoso) se torna grande o suficiente para permitir que se adsorvam no substrato através da agregação de suas cadeias (RIOJA, 2009).

Fulazzaky (2011) investigou o emprego de carvões ativados granulares, oriundos de casca de coco e carvão mineral, em colunas de leito fixo para remoção de surfactantes catiônicos, não-iônicos e aniônicos. Os resultados obtidos apresentaram fatores de transferência global de massa (k_{La}) iguais a $42,9 \text{ h}^{-1}$, $65,4 \text{ h}^{-1}$ e $38,5 \text{ h}^{-1}$, para os surfactantes catiônico, não-iônico e aniônico, respectivamente.

Taffarel e Rubio (2010) pesquisaram a aplicação de zeólitas modificadas com brometo de cetil trimetil amônio na eficiência de adsorção de dodecilbenzeno sulfato de sódio em escala de bancada. Os resultados cinéticos alcançados para a adsorção do surfactante aniônico foram 11 mg.g^{-1} para capacidade máxima de adsorção e $0,028 \text{ min}^{-1}$ para a constante k_1 na cinética de pseudoprimeira ordem. Os dados de cinética de pseudossegunda ordem foram 28 mg.g^{-1} para capacidade de adsorção no equilíbrio e de $0,021 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ para a constante k_2 . A análise das isotermas de adsorção apresentou um valor de capacidade máxima de adsorção de $30,70 \text{ mg.g}^{-1}$, sendo a constante K igual a $0,111 \text{ L.mg}^{-1}$ para o modelo de Langmuir e valores de $6,623 \text{ mg.g}^{-1}.\text{(L.mg}^{-1})^{1/n}$ para a constante K_F e n igual a 3,131 para a isoterma de Freundlich.

A aplicação de carvões ativados utilizando eucalipto para remoção de dodecilbenzeno sulfato de sódio por adsorção foi desenvolvida por Cotoruelo *et al.* (2009). A área superficial dos adsorventes apresentou $1200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, sendo o volume de mesoporos igual a $0,491 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$. O modelo cinético mais adequado para os resultados foi de pseudossegunda ordem, sendo os valores de q_e e k_2 iguais a $0,772 \text{ mg.g}^{-1}$ e $0,382 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$, respectivamente. Em relação aos modelos de isoterma, o que melhor representou os dados encontrados foi o de Freundlich, com resultados de n e K_F iguais a 1,959 e $0,363 \text{ mg.g}^{-1}.\text{(L.mg}^{-1})^{1/n}$.

3.3.3. Cinética de adsorção

Na técnica do banho finito, uma massa conhecida do adsorvente (m) é adicionada a certo volume (V) de solução de soluto com uma concentração (C_0) sob agitação durante um certo tempo de contato e a uma dada temperatura. A queda da concentração do adsorvato, que se encontra diluído em um componente inerte ao longo do tempo, indica a quantidade que está sendo adsorvida no sólido.

Diz-se que o equilíbrio é estabelecido quando a quantidade de adsorvato retida sobre o adsorvente está em equilíbrio com o restante livre na solução, ou seja, quando não ocorre mais a transferência de massa. A concentração final de soluto na solução é C_e e a massa de

soluto adsorvida sobre a superfície do adsorvente por unidade de massa de adsorvente é q (CURBELO, 2006).

Supondo que o inerte não é adsorvido, um balanço de massa simples, entre as condições iniciais e finais, fornece o ponto de equilíbrio para um sistema, em uma determinada temperatura conforme a Equação 10.

$$q = \frac{V \cdot (C_0 - C_e)}{m} \quad (10)$$

A cinética de adsorção descreve a quantidade de soluto removida de uma solução com relação ao tempo, sendo dependente das características físicas e químicas do adsorbato, adsorvente e sistema experimental. Na literatura constam diversos modelos para explicar a cinética de adsorção, os quais avaliam o mecanismo ou etapa limitante em cada processo adsorptivo específico.

3.3.3.1. Cinética de pseudoprimeira ordem

A cinética de pseudoprimeira ordem foi proposta por Lagergren em 1898, sendo descrita na Equação 11 e linearizada na Equação 12.

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (11)$$

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (12)$$

k_1 = constante da velocidade de adsorção pseudoprimeira ordem (min^{-1})

t = tempo de adsorção (min)

q_e = quantidade adsorvida no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

Os valores obtidos para k_1 representam a constante da taxa de adsorção de pseudo primeira-ordem (s^{-1}), e q_e e q_t são as quantidade adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

Os valores de k_1 e q_e podem ser determinados através do gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t . Em muitos casos, a equação de Lagergren não se ajusta bem para toda faixa de tempo de contato, pois é aplicável apenas para estágios iniciais da adsorção (CLARK, 2010).

3.3.3.2. Cinética de pseudossegunda ordem

A cinética de pseudossegunda ordem, fundamentada na adsorção de equilíbrio é expressa na Equação 13 e sua linearização na Equação 14.

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q)^2 \quad (13)$$

$$\frac{1}{(q_e - q)} = \frac{1}{q_e} + k_2 \cdot t \quad \rightarrow \quad \frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (14)$$

Esse modelo prediz o comportamento sobre toda a faixa do estudo, e indica que o processo de adsorção é de natureza química e taxa controlada, sendo k_2 a constante da taxa de adsorção da pseudossegunda ordem ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

Se o modelo cinético de pseudo segunda-ordem for aplicável, a plotagem de (t/q_t) versus t deve apresentar uma relação linear próxima a 1. Os valores de q_e e k_2 podem ser obtidos através do intercepto e da inclinação da curva apresentada no gráfico (t/q_t) versus t . Contrariamente ao modelo de Lagergren, o modelo de pseudossegunda ordem prediz o comportamento de adsorção durante todo o tempo do processo (CLARK, 2010).

3.3.3.3. Difusão intrapartícula

O processo de adsorção pode ser limitado pela etapa de difusão intrapartícula moroso, sendo a adsorção sobre a superfície interna dos poros um processo instantâneo. Esta cinética pode ser descrita pela Equação 15.

$$q = k_{in} \cdot t^{\frac{1}{2}} + C \quad (15)$$

A primeira etapa do gráfico gerado a partir dos dados de q versus $t^{1/2}$ indica a adsorção na superfície externa do adsorvente, a segunda etapa linear, é característica da velocidade da adsorção na região em que a difusão intrapartícula é determinante da velocidade. Esta etapa final indica o equilíbrio de adsorção, devido à baixa concentração do íon em solução, como também pouco número de sítios de adsorção (CAMBUIM, 2009).

A constante q é a quantidade adsorvida em $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ e C ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) é uma constante relacionada com a resistência à difusão. De acordo com a Equação 15, os valores de k_{in} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$) e C podem ser obtidos pela inclinação e intersecção da curva do gráfico q versus $t^{1/2}$, respectivamente. Os valores de C representarão uma ideia da espessura da camada limite, isto é, quanto maior for o valor de C maior será o efeito da camada limite. Há estudos demonstrando que o gráfico pode apresentar uma multilinearidade, a qual caracteriza os diferentes estágios na adsorção: transferência de massa externa seguida por difusão intrapartícula no macro, meso e microporo (CARVALHO *et al.*, 2010).

3.3.4. Isotermas de adsorção

O equilíbrio de adsorção é alcançado quando a taxa de moléculas adsorvidas é igual à taxa das moléculas que desorvem. Quando o sistema encontra-se neste equilíbrio a expressão matemática que relaciona a concentração do adsorvato na interface com a concentração de equilíbrio na fase fluida a uma temperatura fixa é definida como isoterma de adsorção, a qual pode ser classificada num dos cinco tipos da Classificação de BET, de acordo com o descrito previamente.

Várias tentativas foram feitas no sentido de desenvolver expressões matemáticas a partir dos mecanismos de adsorção propostos, e que se adaptassem às diferentes isotermas experimentais. Dentre os modelos determinados a partir de dados experimentais, as equações de isotermas freqüentemente utilizadas são as de Langmuir, de Freundlich e de Brunauer, Emmett e Teller (BET).

3.3.4.1. Isoterma de Langmuir

O método matemático proposto por Langmuir em 1916 assume que a adsorção ocorre em monocamada, na qual a energia de adsorção é distribuída homogeneamente e a distribuição de moléculas adsorvidas ocorre de maneira uniforme. Esta isoterma é fundamentada nas hipóteses de que todas as moléculas adsorvem sobre sítios definidos,

cada sítio pode ser ocupado por apenas uma molécula, a energia de adsorção de cada sítio é igual e quando moléculas ocupam sítios vizinhos a outras moléculas adsorvidas não há interações entre estas.

Pode-se expressar a quantidade adsorvida em função da concentração na fase fluida em equilíbrio conforme a Equação 16.

$$q_e = \frac{q_m \cdot K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad (16)$$

q_e = quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

q_m = capacidade máxima de adsorção, relacionada à cobertura de uma monocamada ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

K = constante de equilíbrio de adsorção ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$).

C_e = concentração na fase líquida, no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

A constante q_m é denominada capacidade máxima de adsorção e fisicamente representa o número total de sítios disponíveis no material adsorvente para formação de monocamada. A constante de equilíbrio de adsorção (K) representa a afinidade entre adsorvente e adsorvato.

Os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção, como a variação da energia livre de Gibbs, entalpia e entropia, podem ser determinados a partir da relação entre a constante de equilíbrio e a temperatura através da Equação 17, denominada equação de Van't Hoff.

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R \cdot T} \quad (17)$$

O gráfico desta equação é construído colocando-se $\ln K$ em função de $1/T$, originando uma reta que fornece os valores dos parâmetros termodinâmicos ΔH e ΔS a partir da inclinação e da interseção, respectivamente, da reta. O valor da energia de Gibbs será determinado pela Equação 18.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (18)$$

O valor de ΔG indica a espontaneidade do processo de adsorção e seu valor negativo, implica dizer que a adsorção é espontânea. A entalpia informa a natureza da adsorção como sendo endotérmica ou exotérmica. Valores positivos de ΔH implicam em natureza endotérmica e valores de $\Delta H < 0$, indicam adsorção de natureza exotérmica. A variação de entalpia devido à quimisorção tem valores entre 40 – 120 kJ mol⁻¹, então valores baixos da entalpia indicam que a natureza da adsorção é física, envolvendo forças de atração fracas. A entropia analisa a desorganização na interface adsorvente/adsorbato. Valores positivos de ΔS são interpretados como aumento na desorganização na interface (CAMBUIM, 2009).

3.3.4.2. Isoterma de Freundlich

A teoria de adsorção descrita por Freundlich estabelece uma relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução. A equação empírica proposta considera a sorção em superfícies heterogêneas ou superfícies com sítios de afinidades variadas, sendo assumido que os sítios com ligação mais forte são ocupados primeiro e que a força de ligação diminui com o aumento do grau de ocupação do sítio, ou seja, prevendo a existência de multicamadas.

O modelo matemático descrito na Equação 19 sugere que a energia de adsorção decresce logaritmicamente à medida que a superfície vai se tornando coberta pelo soluto, o que a diferencia da equação de Langmuir (COUTO, 2009).

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (19)$$

q_e = quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio (mg.g⁻¹).

C_e = concentração na fase líquida no equilíbrio (mg.L⁻¹).

K_f = afinidade do adsorvente ($\mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot (\text{L} \cdot \mu\text{g}^{-1})^{1/n}$)

n = grau de heterogeneidade da superfície

Os parâmetros empíricos de Freundlich são constantes que dependem de diversos fatores experimentais tais como temperatura, área superficial do adsorvente e do sistema particular a ser estudado. Essas constantes se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente. O expoente $1/n$ também fornece

uma indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável, sendo valores de n no intervalo de 1 a 10 representativos de condições de adsorção favoráveis.

A isoterma de Freundlich não prevê a saturação do adsorvente. Assim, o modelo permite a existência de uma cobertura superficial infinita (BORBA, 2006). Geralmente, carvões ativados apresentam isotermas que se ajustam ao modelo de Freundlich para casos em que a pressão do sistema é média, mas a altas pressões e baixas temperaturas não há um bom ajuste (CLAUDINO, 2003).

3.3.5. Aplicação de cama de aviário como adsorvente

O piso de cama de frango nas granjas brasileiras pode ser desde piso batido em função do custo, como também, a construção do piso de concreto. A cama de aviário é uma cobertura que varia de 5 a 10 cm de espessura disposta sobre o piso do galpão e pode ser composta de vários materiais, por exemplo, serragem ou maravalha de pinus, eucalipto, madeira de lei e cepilho, casca de arroz, casca de café, casca de amendoim, bagaço de cana, sabugo de milho ou palha, podendo ser renovada a cada ciclo de produção ou reutilizada em até seis lotes (MENEZES, 2009).

Os dois fatores que mais influenciam as condições da cama de aviário são os dejetos e a umidade. Estima-se que a produção anual da cama proveniente da criação de frangos de corte no Brasil seja em torno de 5 a 6 milhões de toneladas, portanto, a cama pode ser considerada o principal resíduo gerado na avicultura de corte, tendo sido reutilizada para diminuir os custos de produção e os impactos ambientais causados pelo seu descarte (MENEZES, 2009).

As pesquisas utilizando cama de aviário como precursor para carvões ativados ainda são escassas, porém alguns estudos têm demonstrado seu potencial como matéria-prima devido sua constituição básica ser de materiais ricos em carbono, conforme supracitado e seu baixo custo, uma vez que este material é um resíduo gerado em grandes proporções.

Guo *et al.* (2010) avaliaram o emprego de cama de aviário peletizada na produção de carvão ativado para remoção dos íons metálicos de cobre, chumbo, zinco e cádmio. Os autores comentam que o volume gerado deste resíduo nos Estados Unidos é de 12 milhões de toneladas anuais, os quais são dispostos atualmente em solos como fertilizante. A ativação física foi empregada para ativação do material, sendo gerada uma área BET de $403 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, sendo o número de iodo foi

454 $\text{mgI}_2 \cdot \text{g}^{-1}$. No equilíbrio foram adsorvidos 404 mmol de Cu^{+2} , 945 mmol de Pb^{+2} , 236 mmol de Zn^{+2} e 250 mmol de Cd^{+2} por quilograma de carvão utilizado.

Lima e Marshall (2005), realizaram análises físicas, químicas e de capacidade adsorptiva em carvões ativados oriundos de cama de aviário. O precursor apresentou uma composição média de 34,4% de carbono, 3,26% de nitrogênio, 1,7% de fósforo e 3,8% de potássio. Após ativação a análise foi realizada novamente, sendo que o carvão apresentou uma composição de 25,8% de carbono, 0,75% de nitrogênio, 4,8% de fósforo e 3,0% de potássio. As áreas superficiais para os diferentes processos de ativação variaram entre 253 a 548 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, sendo a constantes cinética para pseudoprimeira ordem obtida igual a 0,50 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos realizados para preparação e caracterização de adsorventes para adsorção de surfactantes aniônicos em água compreendem três etapas, as quais podem ser divididas em ativação do carvão ativo, caracterização do material adsorvente e avaliação da eficiência e mecanismos de adsorção. O desenvolvimento destas etapas ocorreu em parceria com os laboratórios da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e Universidade Comunitária da Região de Chapecó (Unochapecó).

Todos os materiais utilizados nas análises foram lavados com álcool etílico PA e água destilada, sendo que as vidrarias empregadas ainda foram limpas com uma solução de ácido clorídrico 10%, no intuito de evitar a interferência de surfactantes presentes nos detergentes de higienização, conforme NBR 10738 (1989).

4.1. MATERIAL ADSORVENTE

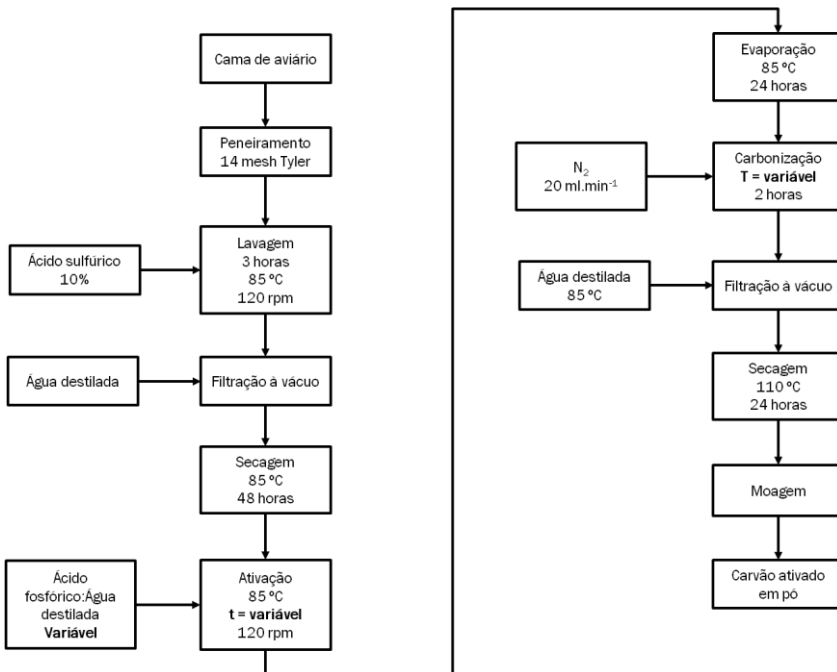
O precursor do carvão ativado foi coletado de uma cama de aviário de frango da região de Guatambú, estado de Santa Catarina. A amostra foi retirada após a sexta reutilização da mesma em um aviário, sendo o principal material carbonoso constituinte desta cama a maravalha de pinus, a qual é demonstrada na Figura 8.

Figura 8 – Aspecto da cama de aviário.



O fluxograma de preparação do adsorvente é descrito na Figura 9. O material foi separado em peneira de 14 mesh Tyler (ASTM 16) – 1,18 mm para remover sujidades e cavacos com granulometria elevada, sendo posteriormente lavado com ácido sulfúrico para remoção de compostos orgânicos e inorgânicos solúveis e amônia presente nas fezes depositadas sobre a cama de aviário, mantendo-se somente o material celulósico necessário.

Figura 9 – Fluxograma de preparação do material adsorvente.



O procedimento de lavagem com ácido foi realizado empregando-se a metodologia proposta por Serrano *et al.* (2005) e Lima *et al.* (2008), sendo algumas etapas alteradas na tentativa de otimizar o processo.

A solução de ácido sulfúrico 10% foi preparada diluindo-se 20 mL em 180 mL de água destilada em erlenmeyer, sendo adicionadas 60 gramas de amostra. Na sequência, a solução foi mantida em agitação durante 03 horas à 85 °C e 120 rpm, sendo posteriormente vertido o

conteúdo do erlenmeyer em funil de Büchner à vácuo e realizada lavagem com água destilada aquecida a 85 °C até atingir pH neutro. Após este processo, o material foi acondicionado em gral de porcelana e seco em estufa à 85 °C por 48 horas para facilitar a fragmentação e ativação.

4.1.1. Ativação e carbonização da amostra

A ativação da amostra e sua posterior carbonização foram realizadas conforme Tabela 1, no intuito de avaliar os parâmetros de razão entre as concentrações de ácido fosfórico e água, tempo de ativação e temperatura de carbonização nos parâmetros de área superficial, porosidade e cinética e isoterma de adsorção, levando em consideração os resultados previamente observados nas pesquisas supracitadas.

Tabela 1 – Condições de ativação química e carbonização.

Amostra	Relação H ₂ O:H ₃ PO ₄	Tempo de Ativação (h)	Temperatura de Carbonização (°C)
CA01	1:1	1	400
CA02	1:1	1	600
CA03	1:1	3	400
CA04	1:1	3	600
CA05	1:2	2	500
CA06	1:3	1	400
CA07	1:3	1	600
CA08	1:3	3	400
CA09	1:3	3	600

As amostras foram ativadas com ácido fosfórico (H₃PO₄) 85% e água destilada totalizando uma solução de 150 mL nas proporções citadas anteriormente, sendo adicionados 30 g do material precursor em erlenmeyer de 500 mL juntamente com a solução preparada, sendo o frasco tampado com papel alumínio (SERRANO *et al.*, 2005). O

processo de ativação ocorreu à 85 °C e 120 rpm para todas as amostras, alterando-se nesta etapa somente o tempo de ativação conforme Tabela 1.

O material, após ativado, foi vertido em cápsulas de porcelana, totalizando 50 mL por cápsula e mantido em estufa por 24 horas à temperatura de 85 °C. Transcorrido este período de tempo, as cápsulas foram acondicionadas em mufla sob atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de 20 mL.min⁻¹, mantendo as amostras durante duas horas em temperaturas de carbonização descritas na Tabela 1, sendo armazenadas em dessecador após este processo.

O material resfriado a temperatura ambiente foi depositado em béquer de 250 mL, lavado com água destilada à 85 °C e filtrado em funil de Büchner à vácuo até se estabilizar o pH do material. As amostras foram então acondicionadas em cápsulas de porcelana em estufa à 110 °C por 24 horas para remoção da umidade.

As amostras de carvão ativado foram posteriormente maceradas dentro de gral de porcelana até obtenção de pó, o qual foi armazenado em frascos âmbar identificados.

O adsorvente preparado a partir de cama de aviário foi comparado ao carvão comercial fornecido pela empresa Norit Activated Carbon, denominado Norit CA 1, o qual é ativado quimicamente empregando ácido fosfórico e é efetivo para adsorção de moléculas orgânicas de peso elevado, conforme consta no Anexo 8.2.

O valor de pH do carvão ativado, obtido através da metodologia supracitada, foi de 3,4, o qual é similar ao definido para o adsorvente Norit CA1 (pH = 2,5 -3,0), caracterizando uma superfície ácida.

4.2. COLETA E ARMAZENAMENTO DO EFLUENTE

O efluente coletado é oriundo de uma empresa frigorífica da região de Chapecó, sendo retirada uma amostra de dois litros após processo de tratamento de efluente físico-químico, no intuito de avaliar os teores de surfactantes anteriores aos sistemas de sedimentação e tratamentos biológicos aeróbios e anaeróbios, nos quais os surfactantes possuem efeitos negativos citados anteriormente.

A amostra foi coletada em recipiente estéril após tríplice lavagem com o efluente, durante o período de higienização do frigorífico, armazenando-se o efluente em temperaturas inferiores a 4 °C e por no máximo 24 horas após coleta, conforme NBR 9898.

4.3. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Os experimentos para avaliar as cinéticas de adsorção foram realizados empregando-se um grama de carvão pesado em balança de precisão de $\pm 0,0001$ g e adicionando-se o adsorvente a um béquer encamisado juntamente com 500 mL de efluente bruto em temperatura ambiente. O sistema foi mantido sob agitação constante e a temperatura de 20 °C através de banho termostático, conforme Figura 10, no intuito de manter as propriedades características do efluente quando em processo industrial de tratamento.

Figura 10 – Sistema operacional para análise de cinética de adsorção.



Uma amostra de 10 mL de efluente bruto foi separada para determinação da concentração de surfactantes, a qual foi transferida para uma proveta de 100 mL, através de papel de filtro qualitativo para evitar a presença de particulados que poderiam interferir na leitura do espectrofotômetro. A amostra foi avolumada até 100 mL com água destilada, sendo coletadas e transferidas para tubos de ensaio três alíquotas de 05 mL para análise em triplicata.

As análises para determinação da concentração de surfactantes foram realizadas através de kit fornecido pela empresa Alfakit, denominado Spectro Kit – Reação Colorimétrica para Espectrofotômetro, o qual é adaptado do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (2005) e da NBR 10738 (1989).

O procedimento consistiu em adicionar 03 gotas de azul de metileno, agitando-se o tubo até completa dissolução, sendo posteriormente adicionados 05 mL do Reagente 02 Alfakit, dispersando-o na solução presente no tubo de ensaio. Na sequência adicionam-se 05 mL da Solução Extratora Alfakit, tampando-se imediatamente os tubos e agitando-os por trinta segundos, sendo mantida a solução em repouso até completa separação das fases.

A fase orgânica foi coletada e adicionada em cubeta de quartzo de 3 mL para leitura em espectrofotômetro em comprimento de onda de 652 nm, conforme recomendado pela NBR 10738 (1989).

No entanto, antes da ser realizada a leitura das amostras, foi preparada uma prova em branco com água destilada, seguindo-se todos os passos citados acima. Após zerar o equipamento com a prova, as cubetas com as amostras foram inseridas no dispositivo para leitura de absorbância, a qual foi multiplicada por dez para corrigir a diluição inicial e aplicada a curva de calibração para determinação da concentração de surfactantes, em mg.L^{-1} , presentes inicialmente no efluente.

O processo descrito acima foi realizado a cada trinta minutos durante 05 horas após o início do processo para ser possível a construção da curva de cinética de adsorção, sendo que após este período o sistema foi mantido sob agitação durante 24 horas até ser atingido o equilíbrio, sendo coletadas alíquotas para análise da concentração de surfactantes conforme descrito acima.

4.4. ISOTERMA DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção de surfactantes foram avaliadas para determinar informações importantes sobre o mecanismo de adsorção deste composto, visto que as mesmas apresentam a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura.

O procedimento consiste em pesar amostras de um grama de carvão em balança de precisão de $\pm 0,0001$ g e adicioná-las em béqueres encamisados que possuem volumes de 20, 40, 60, 80, 100 e 120 mL de

efluente bruto em temperatura ambiente. A concentração de surfactantes aniônicos presentes no efluente foi ajustada para 4 mg.L^{-1} em todos os sistemas operacionais de adsorção, através do emprego de Solução Padrão de Detergentes (LAS 100 mg.L^{-1}) fornecida pela empresa Alfakit, sendo a concentração avaliada através de metodologia citada na seção anterior.

O sistema foi mantido à temperatura de $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ através de banho termostático e sob agitação constante, durante 24 horas. Ao término deste período, foram coletadas alíquotas em triplicata, de cada um dos volumes avaliados, sendo suas concentrações de tensoativos aniônicos determinadas pela metodologia supracitada.

A capacidade de adsorção e as constantes referentes às isotermas de Langmuir e Freundlich foram obtidas quantitativamente a partir das curvas geradas pelas concentrações determinadas no espectrofotômetro.

4.5. CARACTERIZAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS

4.5.1. Análise de microscopia de varredura eletrônica

As análises de microscopia de varredura eletrônica foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina, utilizando o equipamento JEOL JSM-6390LV para determinação morfológica das amostras de carvão ativado. No intuito de avaliar as alterações das estruturas devido aos diferentes parâmetros empregados, foram geradas microfotografias do material.

O material em pó, previamente seco foi aderido a um suporte metálico, com fita de carbono e recoberto com ouro, não sendo necessárias preparações especiais das amostras, devido características dos adsorventes. As ampliações foram de 100 a 2.500 vezes, não sendo possível o aumento da ampliação por perda de foco do equipamento.

Análises químicas elementares em duplicata também foram realizadas pelo mesmo equipamento, as quais irão determinar as alterações nos percentuais presentes de carbono e demais compostos químicos em relação as variáveis empregadas.

4.5.2. Análise de área superficial e volume e tamanho dos poros

Os adsorvente foram submetidos a análise de área superficial e volume e tamanho dos poros através do equipamento Quantachrome

NovaWin, presente no Laboratório de Processos de Separação e Sistemas Particulados (LPS) da Universidade Estadual de Maringá. A metodologia empregada foi a determinação da isoterma BET de adsorção de nitrogênio a 77 K.

4.5.3. Número de iodo

O ensaio utilizado para a determinação do número de iodo foi realizado conforme norma NBR-12073 MB-3410. O método para esta determinação baseia-se na obtenção da quantidade de iodo removida por meio da adsorção no carvão ativado em pó. A quantidade de iodo adsorvida é obtida a partir da medida do residual de iodo após um determinado tempo de contato com o carvão ativado.

4.6. AVALIAÇÃO DO VOLUME DE ESPUMA FORMADO

O volume de espuma formado foi avaliado no intuito de verificar quais seriam os tensoativos que possuem maior efeito sobre os efluentes industriais com relação ao tempo de degradação das espumas formadas, sendo empregado o método de Bartsch para tal análise. Esta metodologia consiste em agitar manualmente e vigorosamente 10 vezes uma proveta contendo a solução, apoiá-la sobre uma superfície plana e registrar a redução do volume de espuma em função do tempo (DELICATO, 2007; DENKOV, 2004; MARINOVA, 2009).

Os detergentes coletados para a análise são agentes de higienização comumente utilizados em processos industriais, sendo que seus nomes ou concentrações recomendadas pelo fornecedor para aplicação nos processos industriais não serão citados, devido não ter sido requerida aos fabricantes de tais detergentes autorização para exposição das marcas comerciais. Portanto, os mesmos serão determinados pelas letras A a M, seguidas da nomenclatura A para aniônicos, C para catiônicos e N para não-iônicos.

As provetas utilizadas para a análise possuíam 250 mL, sendo adicionados 50 mL de uma solução contendo os tensoativos na concentração empregada na higienização. As provetas foram agitadas vigorosamente por 10 vezes e mantidas em repouso, sendo registrados os volumes a cada hora durante um período de 07 horas. Este procedimento deve-se às informações dos fabricantes indicarem que o período mais elevado de drenagem da espuma, entre os detergentes, é de 6 horas sob condições estáticas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

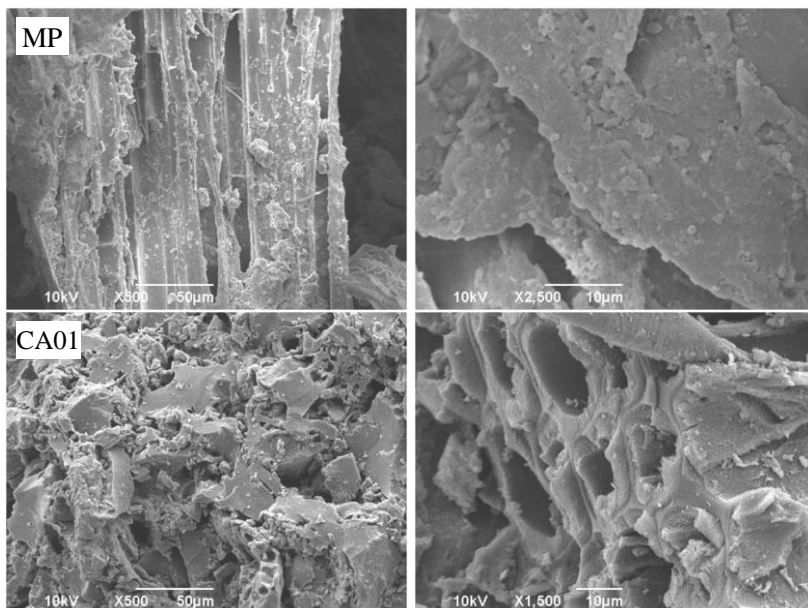
Os testes preliminares de ativação e carbonização dos carvões foram conduzidos no intuito de determinar o melhor tratamento do material carbonoso presente na cama de aviário para aplicá-los na remoção de surfactantes aniônicos em águas, ocorrendo alteração dos parâmetros de temperatura, concentração do agente ativador e tempo de ativação. Todos os adsorventes gerados foram conduzidos às análises de caracterização e capacidade adsorptiva para determinar o melhor procedimento de ativação.

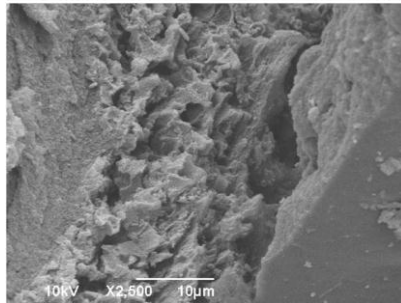
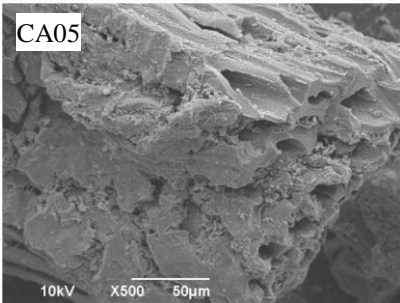
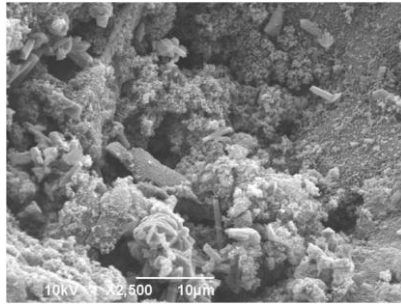
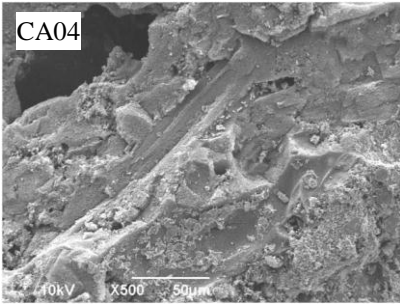
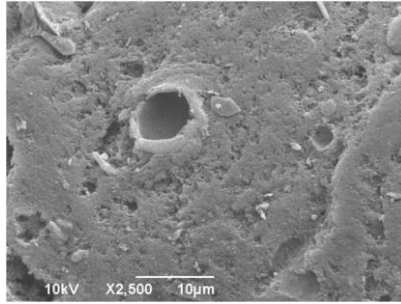
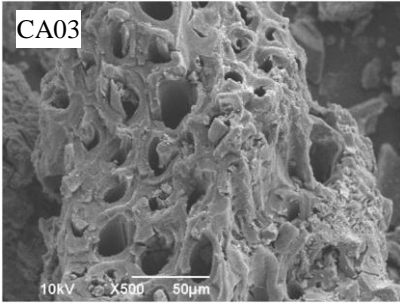
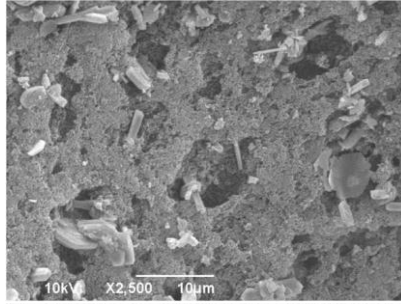
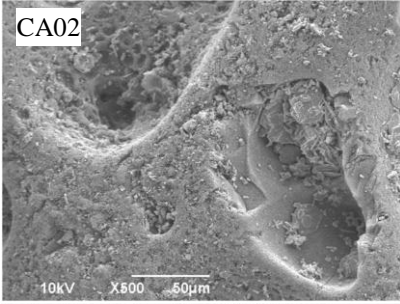
5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS

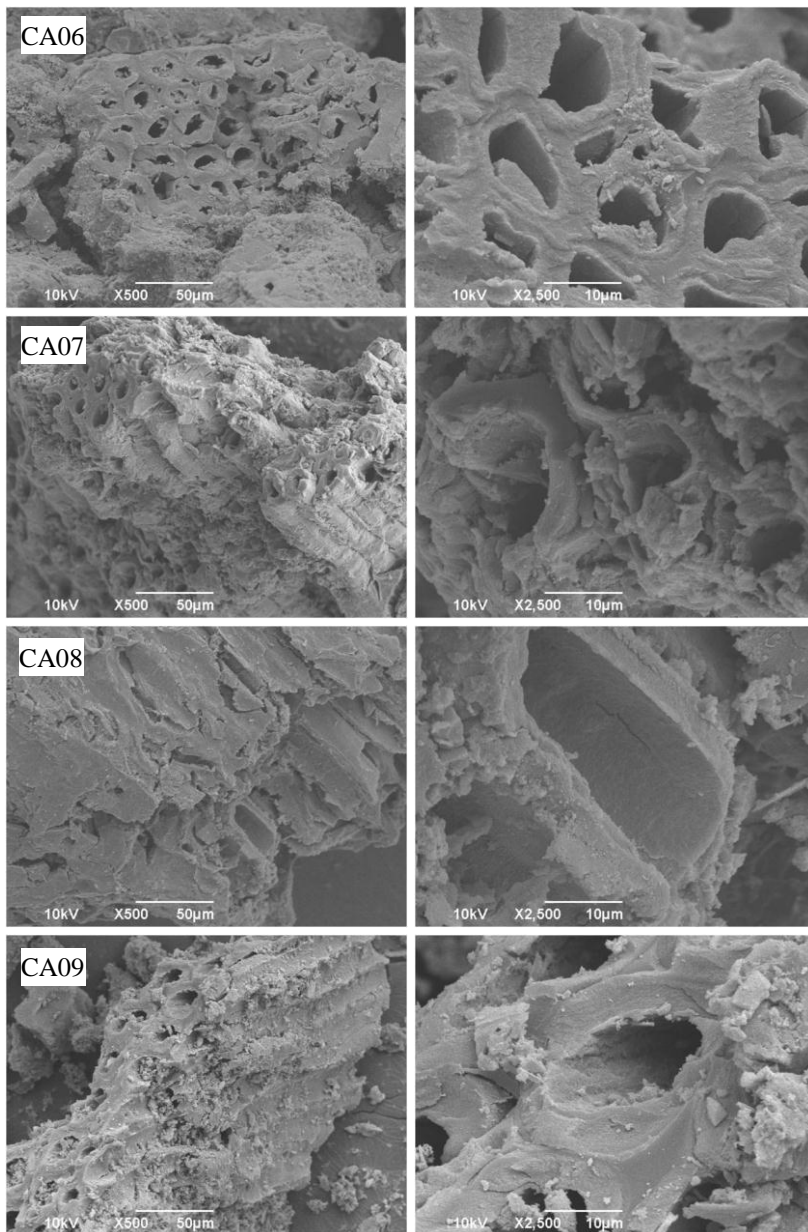
5.1.1. Microscopia de varredura eletrônica

A análise MEV foi realizada para todas as amostras, conforme demonstrado na Figura 11, sendo possível um melhor entendimento sobre o processo de ativação das estruturas.

Figura 11 – Microscopia de varredura eletrônica.







A ampliação das imagens permite a observação de estruturas tubulares devido à morfologia característica de materiais oriundos de madeiras, sendo observado um aumento da porosidade após processo de ativação em relação à matéria-prima (MP), a qual somente sofreu secagem a 85 °C e apresenta numa ampliação de 2.500 vezes estruturas lamelares com baixa porosidade.

O aumento da porosidade ocorreu devido à agressividade do ácido fosfórico e também pela ação deste que atua como um catalisador para promover a ruptura de ligações, formando ésteres fosfóricos pela ligação do agente ativador com os grupos hidroxila da lignina. Isto provoca o afastamento das cadeias, gerando uma expansão da estrutura e redistribuição dos carbonos remanescentes, ocorrendo uma posterior polimerização destes grupos fosfatos sob aumento de temperatura, originando poros mais amplos. Após a remoção do ácido a matriz apresentará um estado expandido com uma estrutura de poros acessíveis (NAHIL, 2012; SABIO *et al.*, 2003).

A análise química elementar foi realizada no mesmo momento que a análise MEV devido ao equipamento apresentar espectrometria de energia dispersiva de raios-x (EDS) acoplada, sendo observadas as presenças de carbono, oxigênio, fósforo, nitrogênio e sílica, conforme Tabela 2.

Tabela 2 – Composição química dos carvões ativados e matéria-prima.

Amostra	% em Peso				
	Carbono	Nitrogênio	Oxigênio	Sílica	Fósforo
MP	21,78	4,39	8,32	0,21	0,99
CA01	54,99	3,60	10,11	1,55	2,43
CA02	58,51	1,71	10,31	2,02	9,17
CA03	57,87	2,10	10,29	1,95	8,36
CA04	58,4	1,79	14,72	2,15	9,96
CA05	41,35	3,67	9,88	1,32	6,03
CA06	31,03	3,77	4,49	0,77	2,96
CA07	26,46	4,26	6,77	1,7	6,76
CA08	34,08	4,66	6,03	1,76	1,04
CA09	26,34	4,36	4,65	0,93	4,19

A avaliação dos resultados obtidos permite a confirmação de que o aumento da concentração de ácido fosfórico impregnado causa um

efeito negativo no teor de carbono devido perda de massa por agressividade do reagente e volatilização da matéria orgânica, conforme pesquisas realizadas por Nahil e Williams (2012) e Wang *et al.* (2011).

A redução no teor de carbono devido volatilização pelo aumento da temperatura de 400 °C para 600 °C, pode ser verificada como mais significativa em elevadas razões de impregnação, não possuindo estatisticamente influência em baixas concentrações de impregnação do agente ativador, estando de acordo com os dados verificados pelos experimentos de Çuhadar (2005), Mussatto *et al.* (2010) e Nahil e Williams (2012), devido efeitos supracitados.

O tempo de ativação da matéria-prima com ácido fosfórico não interferiu na composição dos carvões, tanto para uma variação de temperatura quanto para variação da razão entre água e agente químico de ativação, conforme observado por Serrano *et al.* (2005).

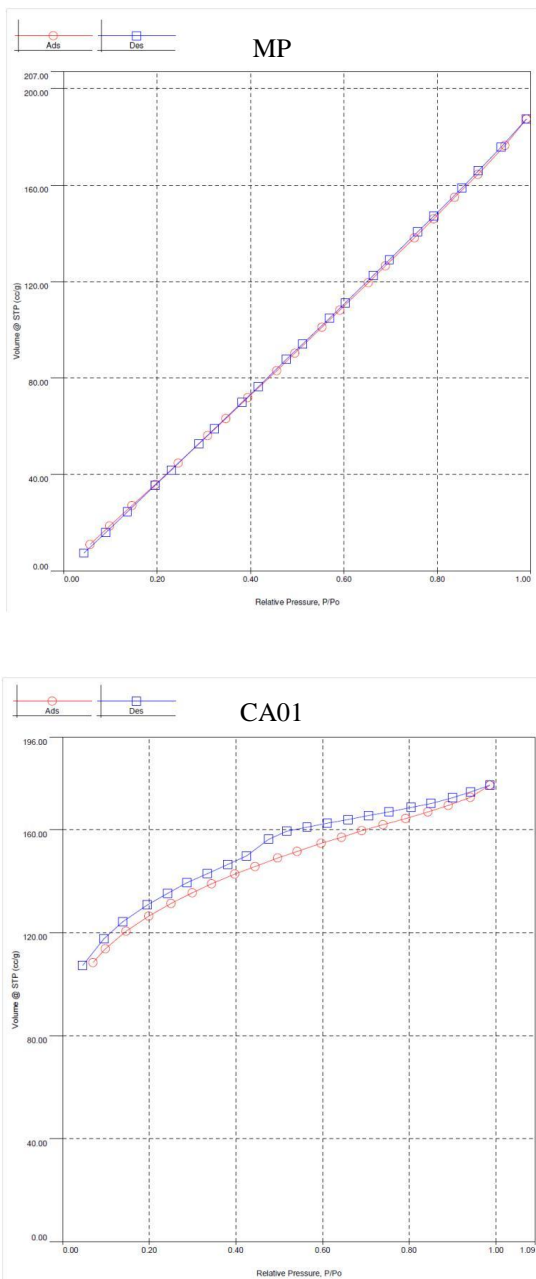
A comparação entre a matéria-prima utilizada e os carvões ativados demonstra que outros compostos como potássio, sódio e cálcio, além de outras impurezas são removidas eficientemente após lavagem com ácido sulfúrico, o que acarreta em aumento no percentual de carbono na composição química dos carvões em relação ao precursor. O aumento de fósforo deve-se a adição do agente químico para ativação dos carvões.

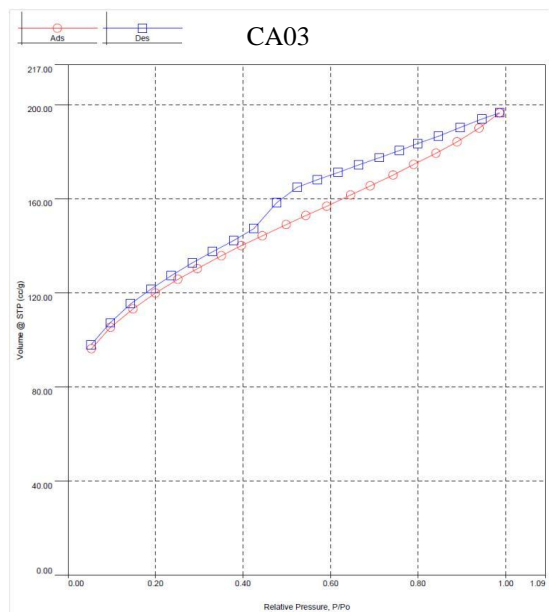
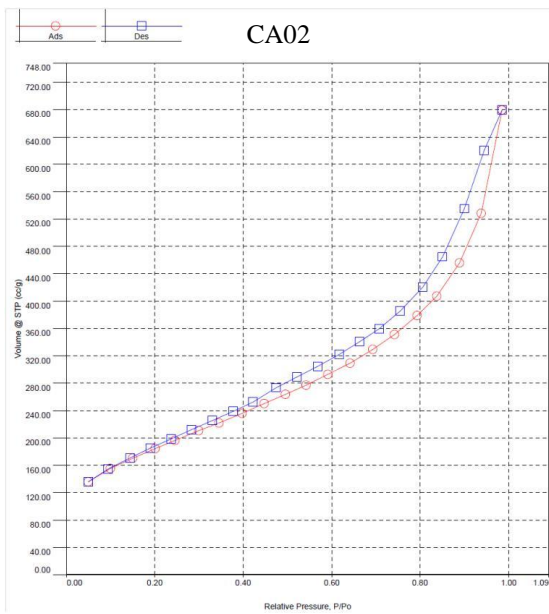
Os valores de carbono, fósforo e nitrogênio na cama de aviário apresentaram-se muito similares aos dados encontrados por Lima e Marshall (2005).

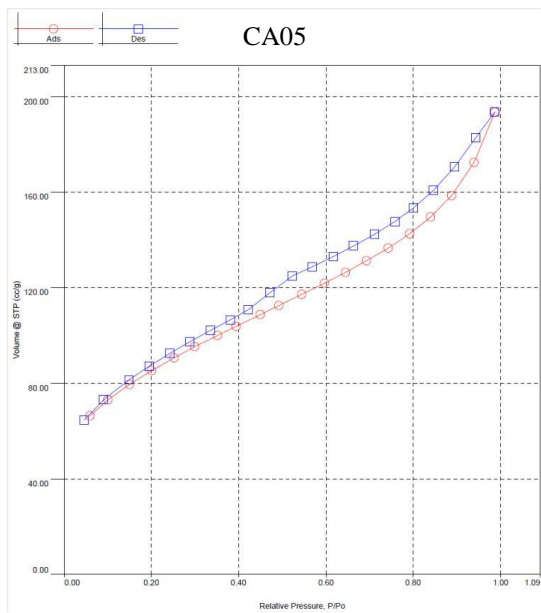
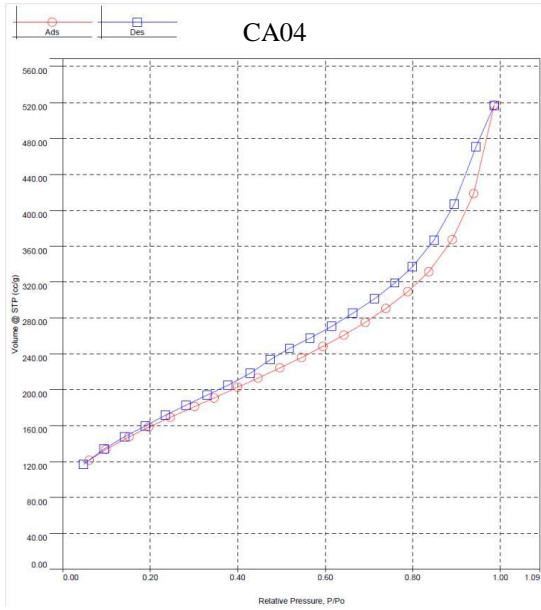
5.1.2. Análise de área superficial e volume e tamanho dos poros

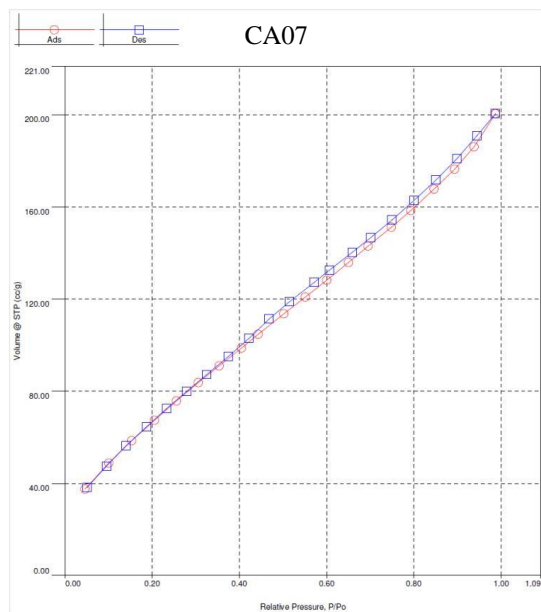
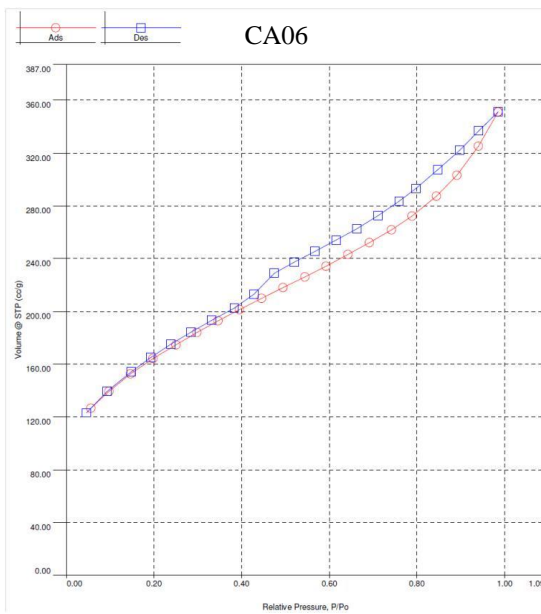
As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K estão presentes na Figura 12, e demonstram um comportamento similar às isotermas tipo IV conforme classificação IUPAC, as quais são características de materiais com predominância de mesoporos, fundamentais para adsorção de moléculas de elevado peso molecular, como discutido anteriormente.

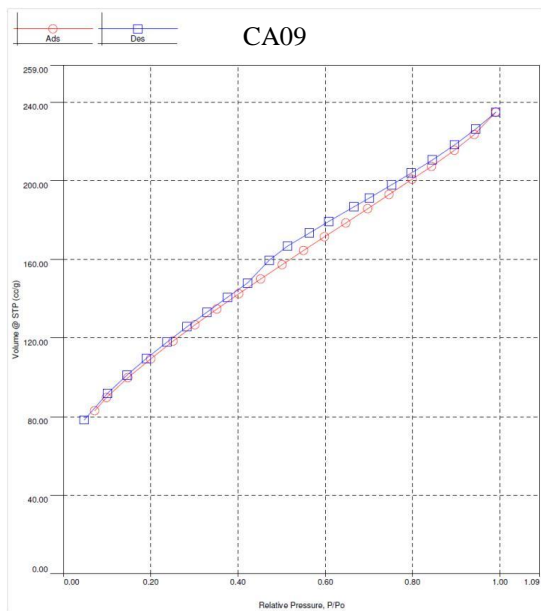
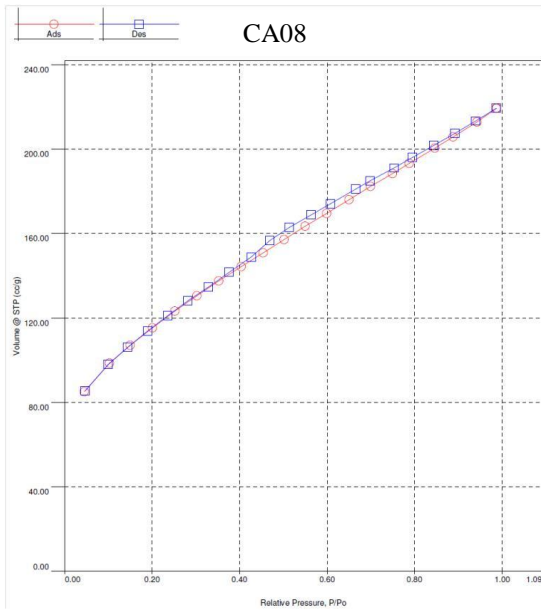
Os gráficos evidenciam também, pelo formato da histeresse gerada entre a adsorção e dessorção, que os mesoporos possuem formato cilíndrico quando comparados aos gráficos da Figura 7. Segundo Clark (2010), tal estrutura porosa é característica de ativações químicas e mais apropriada para aplicações de adsorção em fase líquida, mecanismo que será avaliado nesta pesquisa para adsorção de surfactantes em mesoporos.

Figura 12 – Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K.









As áreas superficiais foram analisadas pelo método BET, enquanto os volumes de poros e seus tamanhos foram avaliados durante a geração das isotermas pelos métodos BJH, DR (Dubinin e Radushkevich) e HK. O método BJH permite a determinação da distribuição dos volumes e áreas dos poros na região de mesoporos empregando-se a equação de Kelvin, o método DR fornece os valores de área e volume de microporos utilizando-se o potencial de Polanyi e a última metodologia permite obter a distribuição do volume de poros na região de microporos, baseada no potencial de adsorção derivado do potencial de Leonard-Jones (LOPES, 2006). Os resultados são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Área superficial do adsorvente, volume e largura de poros.

Amostra	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_{meso} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{micro} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	S_{meso} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	S_{micro} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	D_{ppros} (Å)
MP	272,4	0,264	0,126	167,8	-	21,30
Norit	1400	-	-	-	-	-
CA01	428,2	0,076	0,188	60,29	146,5	12,81
CA02	663,9	0,868	0,323	373,1	15,35	31,65
CA03	415,1	0,135	0,206	106,1	91,72	14,64
CA04	573,5	0,624	0,283	285,7	15,03	27,87
CA05	302,4	0,186	0,151	105,7	27,08	19,79
CA06	522,5	0,331	0,317	206,7	46,23	20,79
CA07	276,4	0,237	0,142	151,1	154,6	22,42
CA08	396,5	0,182	0,212	127,3	210,0	17,12
CA09	401,3	0,219	0,211	150,6	154,2	18,13

Os dados experimentais obtidos pela MEV demonstram que o adsorvente com maior área superficial, volume de mesoporos e diâmetro de poros é a amostra CA02, a qual foi ativada em uma razão 1:1 ($H_3PO_4:H_2O$) durante 1 hora e carbonizada a 600 °C. A otimização da área BET em carvões ativados sob as mesmas condições, foi observada na pesquisa realizada por Foo e Lee (2010). A área superficial de 663,9 $m^2 \cdot g^{-1}$ apresenta-se acima das verificadas por Lima e Marshal (2005) e

Guo *et al.* (2010) para o mesmo material devido ativação química, a qual gera maiores áreas pela expansão das estruturas, conforme discutido anteriormente e demonstrado pelas pesquisas de Girgis *et al.* (2011).

Al-Swaidan e Ahmad (2011) obtiveram em seu trabalho, aplicando temperatura constante de 400 °C na carbonização, maior área superficial quando empregadas concentrações de ácido fosfórico entre 40 e 60%, sendo que o aumento de concentração reduziu a área superficial, sendo o mesmo efeito verificado neste trabalho, conforme Tabela 3.

Os resultados obtidos apresentam uma influência significativa da temperatura e impregnação no volume de mesoporos, sendo que o aumento da temperatura para razões de impregnação constantes aumenta tal volume. No entanto, quando se observam nas mesmas temperaturas de carbonização de 600 °C um aumento na concentração de ácido fosfórico, ocorre uma redução no volume de mesoporos e diâmetro dos poros, característica verificada nos experimentos de Girgis *et al.* (2002) e Aznar (2011).

A relação das áreas de microporos e mesoporos formadas irá influenciar diretamente na remoção do adsorbato existente no meio, pois devido os surfactantes apresentarem estruturas moleculares elevadas, a existência de mesoporos será fundamental. Os testes experimentais demonstram que a área de mesoporos, conforme Tabela 3, sofre uma redução proporcional ao acréscimo de ácido fosfórico na ativação, o que pode ocasionar uma redução na capacidade de adsorção dos tensoativos. Tal relação ocorre possivelmente devido degradação da estrutura, convertendo mesoporos a macroporos.

A avaliação das isotermas presentes na Figura 12 confirma uma migração das áreas superficiais de meso para macroporos com o aumento da razão de $H_3PO_4:H_2O$, pois há uma diminuição nas histereses das amostras CA06 a CA09 em relação as amostras CA01 a CA05, sendo que esta aproximação da linearização conduz a uma adsorção em sistemas não porosos ou com presença de macroporos.

O diâmetro dos poros conduz a uma avaliação prévia de que a amostra CA02 é a mais apropriada à adsorção de tensoativos aniônicos, pois o diâmetro médio dos poros é de 31,65 Å, sendo definido pela IUPAC como mesoporos.

5.1.3. Número de iodo

O número de iodo foi avaliado, em triplicata, somente para o adsorvente CA02, o qual apresentou maior área superficial e melhores resultados nos processos de cinética de adsorção, sendo seu resultado apresentado e comparado, na Tabela 4, às demais pesquisas relativas a materiais carbonosos ativados para adsorção.

Tabela 4 – Número de iodo de carvões ativados.

Carvão Ativado	Método de Ativação	Condições de Ativação	Número de Iodo ($\text{mgI}_2\cdot\text{g}^{-1}$)	Referência
CA02	Química	1:1 $\text{H}_3\text{PO}_4\text{:H}_2\text{O}$ 600 °C	478	Este trabalho
Cama de Aviário	Física	Vapor: 2,5 $\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$ 700 °C	454	Guo <i>et al.</i> (2010)
Casca de Palmeira	Química	1:1 $\text{H}_3\text{PO}_4\text{:H}_2\text{O}$ 425 °C	500	Lim <i>et al.</i> (2010)
<i>Telfairia occidentalis</i> (casca)	Química	0,3 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_3PO_4 300 °C	229	Ekpete e Horsfall (2011)
<i>Phoenix dactylifera</i> (semente)	Química	1:1 $\text{H}_3\text{PO}_4\text{:H}_2\text{O}$ 700 °C	508	Girgis <i>et al.</i> (2002)

O número de iodo foi mensurado e calculado conforme NBR 12073 – MB 3410 (ABNT, 1991), sendo possível verificar que os valores resultantes são similares aos encontrados nas pesquisas de Guo *et al.* (2010) para carvões ativados a partir de cama de aviário. A comparação com pesquisas empregando ativação química para diversos materiais ricos em carbono demonstram, na maioria dos casos, valores próximos ao verificado nesta pesquisa.

Conforme definido anteriormente, o número de iodo está relacionado com a adsorção de moléculas de pequeno peso molecular, sendo usado como um índice representativo da quantidade de microporos presente na amostra de carvão, sendo o valor padrão para adsorção em carvões microporosos igual a 600 $\text{mgI}_2\cdot\text{g}^{-1}$. Portanto, o

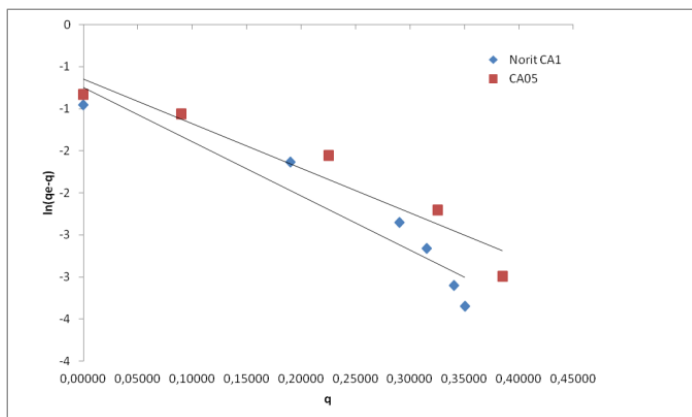
baixo valor encontrado para o adsorvente desta pesquisa é inerente à ativação química, pois conforme Nahil e Williams (2012) este mecanismo é responsável pela formação de mesoporos devido expansão na estrutura do material carbonoso pela formação de fosfatos e polifosfatos, reduzindo o número de microporos e consequentemente influenciando no número de iodo.

5.2. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

As cinéticas de adsorção foram desenvolvidas no intuito de compreender o mecanismo que rege este processo, sendo os resultados ajustados pelos modelos de cinética de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e difusão intrapartícula. As linearizações dos modelos são apresentadas nas Figuras 13, 14 e 15 e seus parâmetros descritos nas Tabelas 5, 6 e 7.

A avaliação quantitativa dos modelos foi realizada pela comparação dos coeficientes de determinação (R^2) e pelos valores de q_e calculados – q_e (calc.) – versus os resultados de q_e obtidos experimentalmente – q_e (exp.) – para os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem.

Figura 13 – Modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem para adsorção de tensoativos aniônicos.



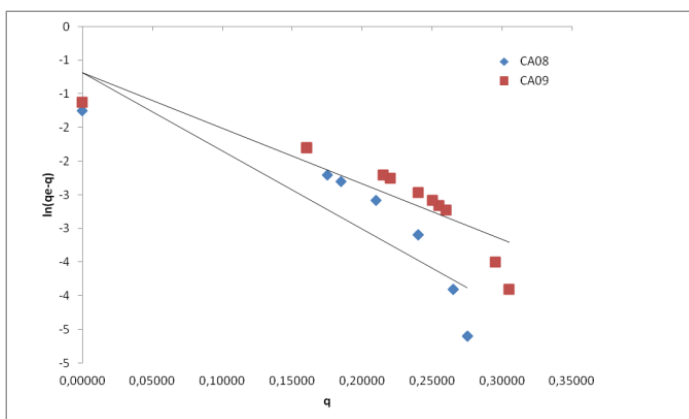
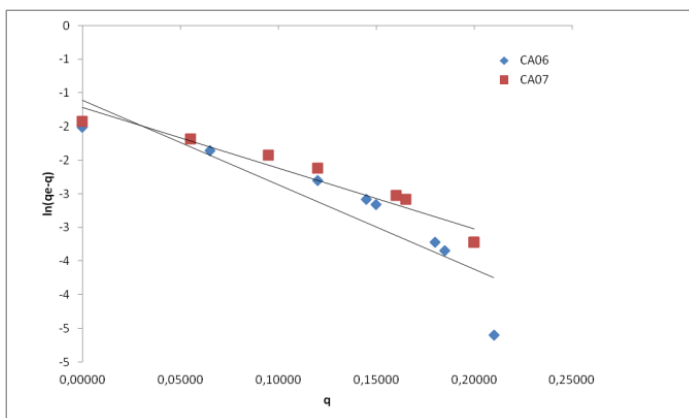
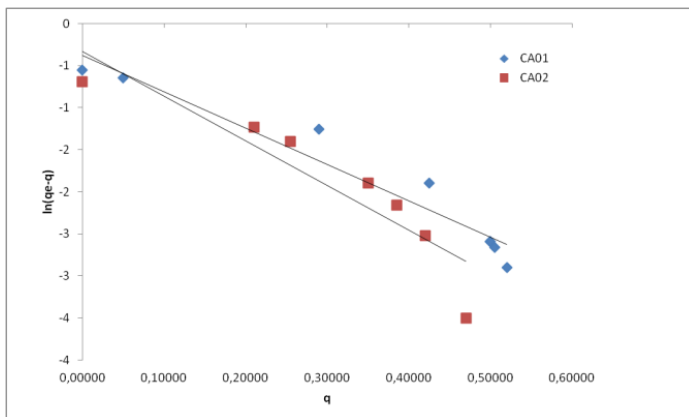
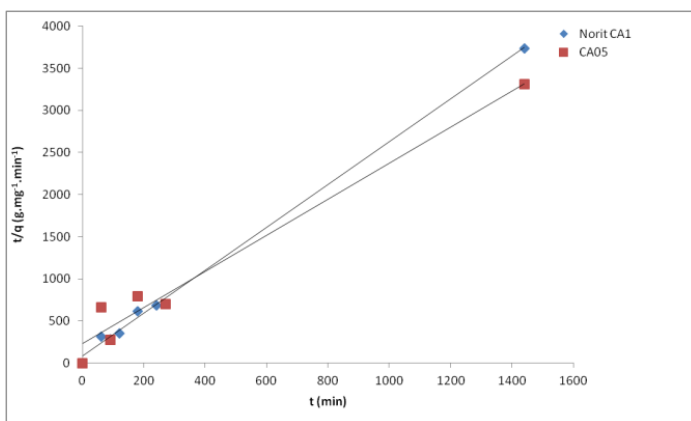


Tabela 5 – Parâmetros cinéticos de pseudoprimeira ordem.

Amostra	q_e (exp.) mg.g^{-1}	q_e (calc.) mg.g^{-1}	Desvio (%)	k_1 (min^{-1})	R^2
Norit	0,385	0,473	18,6	6,44	0,9059
CA01	0,500	0,684	26,9	4,32	0,9422
CA02	0,575	0,718	19,7	5,32	0,8366
CA03	0,075	-	-	-	-
CA04	0,081	-	-	-	-
CA05	0,435	0,524	17,0	5,29	0,9237
CA06	0,220	0,330	33,3	12,54	0,8083
CA07	0,240	0,297	19,2	9,05	0,9336
CA08	0,285	0,503	43,3	11,61	0,7683
CA09	0,325	0,504	35,5	8,27	0,8120

Figura 14 – Modelos cinéticos de pseudossegunda ordem para adsorção de tensoativos aniônicos.

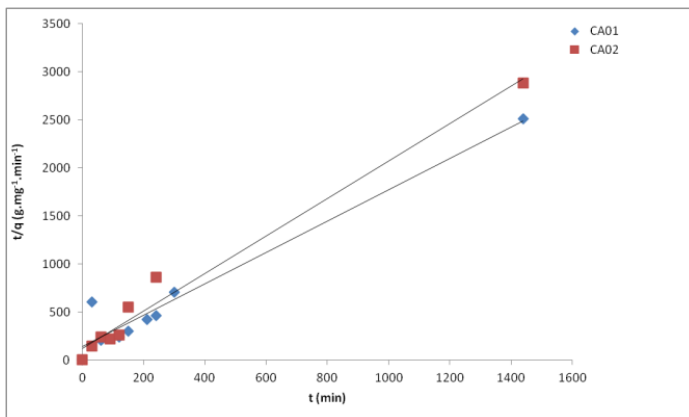
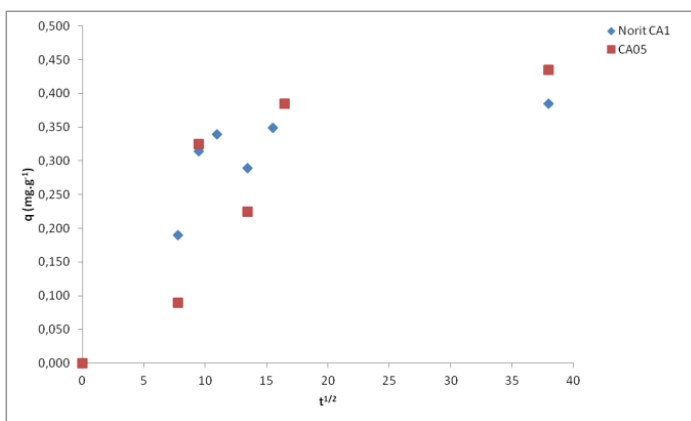


Tabela 6 – Parâmetros cinéticos de pseudossegunda ordem.

Amostra	q_e (exp.) mg.g^{-1}	q_e (calc.) mg.g^{-1}	Desvio (%)	k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.$ min^{-1})	R^2
Norit	0,385	0,393	2,03	0,078	0,9978
CA01	0,500	0,514	2,72	0,031	0,9500
CA02	0,575	0,613	6,20	0,019	0,9800
CA03	0,075	-	-	-	-
CA04	0,081	-	-	-	-
CA05	0,435	0,466	6,65	0,020	0,9697
CA06	0,220	0,227	3,08	0,088	0,9966
CA07	0,240	0,252	4,76	0,053	0,9946
CA08	0,285	0,288	0,01	0,132	0,9969
CA09	0,325	0,334	2,69	0,059	0,9945

Figura 15 – Modelos cinéticos de difusão intrapartícula para adsorção de tensoativos aniônicos.

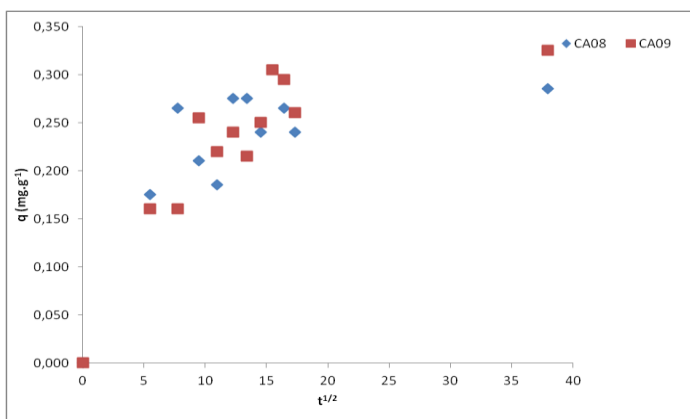
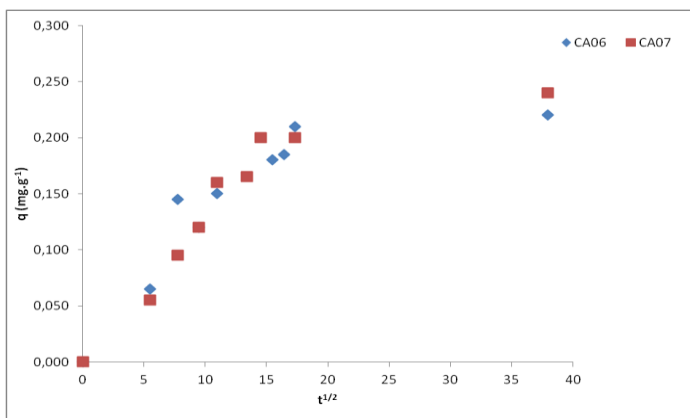
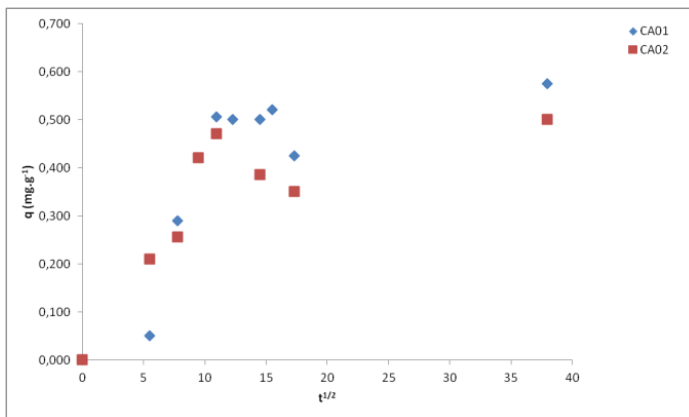


Tabela 7 – Parâmetros cinéticos de difusão intrapartícula.

Amostra	C (mg.g ⁻¹)	k _{dif} (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	R ²
Norit	0,029	0,023	0,8585
CA01	-0,068	0,046	0,8810
CA02	0,038	0,031	0,8092
CA03	-	-	-
CA04	-	-	-
CA05	-0,038	0,022	0,7517
CA06	0,017	0,011	0,9217
CA07	-0,001	0,013	0,9624
CA08	0,078	0,013	0,637
CA09	0,0481	0,015	0,8367

Os resultados demonstraram que o mecanismo de adsorção de pseudosegunda ordem foi o que melhor se ajustou por apresentar os menores desvios entre a quantidade adsorvida calculada e experimental no equilíbrio e os maiores coeficientes de determinação. Este resultado conduz a uma adsorção química com possível formação de complexos ou grupos superficiais, ocorrendo devido ao mecanismo de pareamento iônico. Na adsorção química haverá a formação de monocamada seguida de camadas adicionais ligadas fisicamente. Este mecanismo afetará a possibilidade de reutilização do adsorvente devido a difícil remoção do surfactante de sua superfície. Além disso, pode-se observar que o melhor material adsorvente é o carvão ativado CA02, confirmando os resultados verificados nas caracterizações de área superficial e mesoporos, os quais apresentaram a maior área superficial e volume de mesoporos, características essenciais para a adsorção de moléculas orgânicas em fases líquidas.

Os dados de adsorção no equilíbrio também podem ser relacionados com o volume de macroporos obtidos na caracterização superficial, pois a redução na quantidade adsorvida para as amostras com aumento de impregnação de ácido fosfórico, pode estar relacionada à formação de macroporos e redução da área superficial de mesoporos, conforme discutido anteriormente.

Os resultados apresentados para o adsorvente CA02 demonstraram-se similares aos encontrados na literatura, sendo o valor de k_2 ($0,019 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) próximo aos determinados por Taffarel e Rubio (2010) ($0,021 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) e Adak *et al.* (2005) ($0,012 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$). O valor da quantidade adsorvida no equilíbrio pode ser comparada ao resultado de $0,772 \text{ mg.g}^{-1}$ encontrado por Cotoruelo *et al.* (2009).

A baixa adsorção dos adsorventes CA03 e CA04 não permitiu a linearização dos modelos, não sendo possível a comparação dos parâmetros cinéticos e de R^2 com os demais carvões ativados.

O emprego do modelo de difusão intrapartícula deve-se ao fato dos demais modelos não abrangerem tal mecanismo. Caso este processo seja dominante no processo de adsorção, o gráfico deverá resultar em uma reta (CLARK, 2010).

No entanto, é possível observar que em todas as cinéticas não há linearidade durante todo o processo, sugerindo que o mecanismo de difusão intrapartícula não é dominante em todo o experimento de adsorção. Desta forma, os dados são mais bem representados por duas fases lineares, sendo que a fase inicial representa o efeito de camada limite, com transferência de massa externa, em que o surfactante é rapidamente adsorvido pelo carvão ativado. Após determinado período, a velocidade da adsorção diminui, resultando na segunda fase, que se refere à difusão das moléculas para os sítios de adsorção mais internos do carvão ativado.

Os dados obtidos por difusão intrapartícula apresentaram-se muitas vezes sem significado físico (valores negativos), sendo o mecanismo que apresentou maior discrepância em relação ao coeficiente de determinação.

5.3. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A determinação das isotermas de adsorção de surfactantes aniônicos foi realizada para avaliar a relação de equilíbrio entre a quantidade do material adsorvido e a concentração na fase fluida em temperatura constante. A forma do gráfico da isoterma é determinada pelo mecanismo de adsorção e pode ser usada para sugerir o tipo de adsorção que ocorre entre o adsorvente e o adsorbato. O procedimento para tal definição foi realizado somente para a amostra CA02, devido esta ter apresentado os melhores resultados nas etapas de caracterização

e cinética de adsorção, ou seja, o objetivo nesta etapa foi avaliar este processo para um sistema já otimizado.

O equilíbrio de adsorção de surfactantes aniônicos foi expresso em termos de isotermas de adsorção, sendo linearizado para os modelos de Langmuir, Freundlich e Linear, conforme Figura 16, sendo que a análise destas demonstrou que a isoterma de Freundlich foi o modelo que melhor ajustou-se aos dados experimentais da adsorção do surfactante, ou seja, a adsorção deste composto ocorre por adsorção multicamada em superfície heterogênea, sendo que a formação de mesoporos facilitará a adsorção de moléculas maiores. As constantes e seus respectivos coeficientes de determinação são expressos na Tabela 8.

Figura 16 – Linearização das isotermas de adsorção.

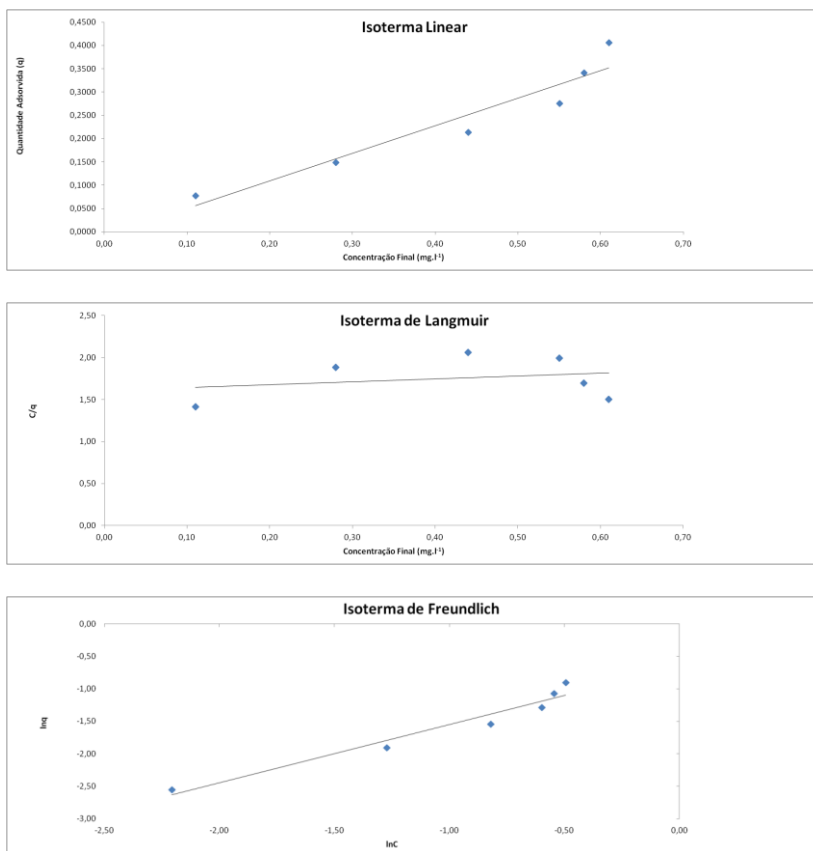


Tabela 8 – Parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich e Linear.

Langmuir			Freundlich				Linear	
q_{\max} (mg.g^{-1})	K (L.mg^{-1})	R^2	1/n	n	K_F ($(\text{mg.g}^{-1}) \cdot (\text{L.mg}^{-1})^{1/n}$)	R^2	K (L.g^{-1})	R^2
2,904	0,214	0,0657	0,896	1,12	0,519	0,949	0,592	0,911

A análise gráfica demonstra que a isoterma de Freundlich é favorável, sendo tal observação corroborada pelo valor de n, o qual está entre 1 e 10, conforme definido anteriormente.

Os parâmetros obtidos neste estudo estão próximos aos resultados alcançados quando foi utilizado eucalipto como fonte de material carbonoso para preparação de carvões ativados, no intuito de adsorver dodecilbenzeno sulfonato de sódio. Nesta pesquisa, o modelo que melhor representou os dados encontrados foi o de Freundlich, com resultados de n e K_F iguais a 1,959 e 0,363 $\text{mg.g}^{-1} \cdot (\text{L.mg}^{-1})^{1/n}$ (Cotoruelo *et al.*, 2009).

A isoterma de Langmuir não representa de forma adequada o processo devido este modelo não levar em consideração as interações laterais atrativas, micelização do surfactante, cargas superficiais e heterogeneidade do carvão ativado, fatores que modificam a forma da isoterma.

Os resultados da equação linear possuem um ajuste coerente para o coeficiente de determinação, no entanto, há outro termo acoplado na equação, resultando em uma reta que não passa pela origem, descaracterizando tal modelo de isoterma.

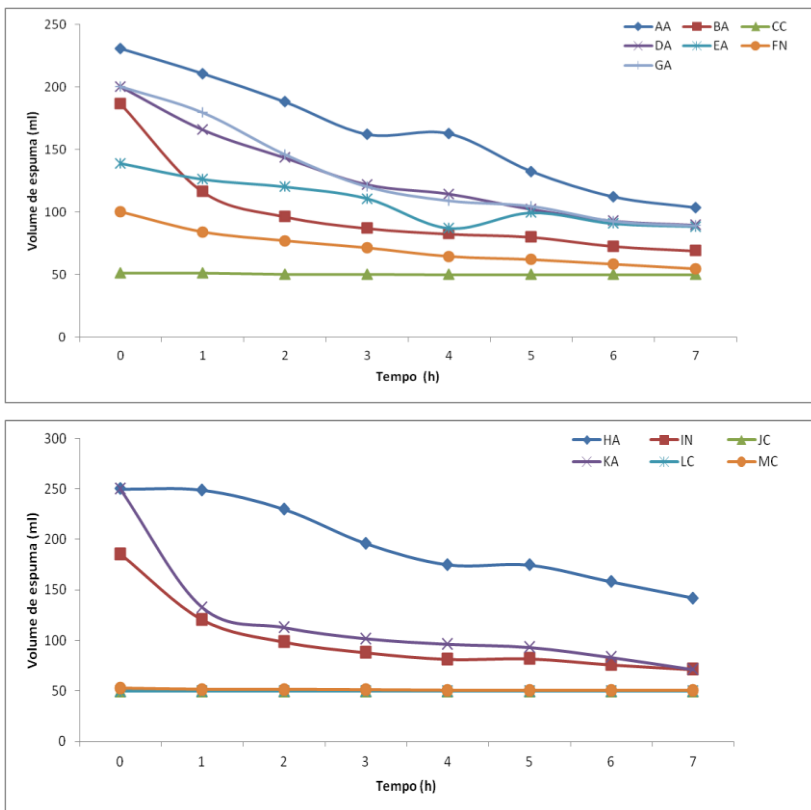
5.4. AVALIAÇÃO DO VOLUME DE ESPUMA FORMADO

A formação de espumas em efluentes industriais, geradas devido presença de surfactantes aniônicos é um dos efeitos negativos destes compostos, pois causa inibição dos processos autodepurativos, afetando a remoção de metais pesados e impurezas e podendo ocasionar a disseminação de microrganismos patogênicos. Além disso, ocasionam um decréscimo na dispersão do oxigênio nos corpos d'água, não suprindo os microrganismos aeróbicos de forma eficiente.

Desta forma, foi realizada a análise do volume de espuma em relação ao tempo, conforme Figura 17, para os surfactantes aniônicos,

catiônicos e não iônicos, no intuito de determinar o tempo médio para redução de 50% do volume formado, em condições estáticas, comprovando o efeito negativo destes tensoativos.

Figura 17 – Tempo de redução de espumas pelo método de Bartsch. (A – aniônico, C – catiônico e N – não-iônico).



As curvas apresentadas na Figura 17 representam a redução do volume de espuma em função do tempo para diversos detergentes constituídos por surfactantes aniônicos, catiônicos e não-iônicos, sendo que a primeira letra representa um nome genérico para o detergente e a segunda letra a natureza do grupo hidrofílico.

A avaliação dos dados experimentais demonstra claramente que o aparecimento de espumas em efluentes, quando há presença de

tensoativos diluídos, deve-se a influência de surfactantes aniônicos, uma vez que os agentes catiônicos não produziram espumas e os não-iônicos reduziram seu volume de espuma praticamente a zero.

A redução de 50% do volume das espumas formadas inicialmente pelos surfactantes aniônicos ocorreu em um período médio de 04 horas, sendo que o detergente KA apresentou tal decréscimo em 2 horas, enquanto os agentes de higienização AA, FA e GA exigiram 6 horas para atingir metade do volume de espuma inicial. Portanto, caso não exista uma sistema eficiente para remoção de surfactantes aniônicos em efluentes, esta espuma poderá se dispersar em lagoas de estabilização aeróbias e/ou posteriormente em corpos receptores, devido ao tempo de residência determinado acima, interferindo na transferência de oxigênio aos microrganismos presentes nos sistemas biológicos de tratamento e aos organismos presentes na biota aquática de águas, conforme discutido anteriormente, estando também o lançamento deste efluente em corpos receptores contraditório ao que preconiza a Resolução CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005, na qual fica determinada a ausência de espumas visíveis em águas de qualquer classe.

6. CONCLUSÕES

As pesquisas realizadas com o emprego de cama de aviário, um resíduo da cadeia avícola, convertida por ativação química a carvão ativado, demonstraram a viabilidade do emprego de um material de baixo custo para tratamento de águas que possuam surfactantes aniônicos dispersos.

O adsorvente apresentou as melhores características superficiais quando o processo de ativação ocorreu em 600 °C, com uma razão de impregnação de ácido fosfórico e água igual a 1:1 e tempo de ativação de 1 hora. A área superficial, volume de mesoporos e área de mesoporos, para tais parâmetros de ativação foram 663,9 m².g⁻¹, 0,868 cm³.g⁻¹ e 373,1 m².g⁻¹, respectivamente, superior aos trabalhos relacionados à produção de carvão utilizando cama de aviário, provavelmente devido a expansão da estrutura do material na ativação química.

Os efeitos de temperatura de ativação e concentração do agente ativador foram avaliadas, sendo possível verificar que o aumento da temperatura de 400 para 600 °C em concentrações constantes de ácido aumentou o volume de mesoporos, pois acima de 450 °C o ácido fosfórico é eliminado da estrutura, aumentando o volume de mesoporos. No entanto, fixando-se a temperatura em 600 °C e aumentando-se a concentração do ácido, pode-se observar uma redução em tal volume, o que pode estar ocorrendo devido o excesso de agente ativador causar uma degradação excessiva da estrutura, causando o colapso da mesma. Este fato é corroborado pela análise, sob as mesmas condições de ativação, de que a área superficial de microporos aumenta, enquanto a área de mesoporos e o diâmetro médio dos poros também sofrem redução, analogamente a pesquisas realizadas com carvões ativados quimicamente.

O estudo das cinéticas de adsorção de surfactantes aniônicos dispersos em águas foi avaliado através dos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e difusão intrapartícula, sendo que o modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais foi a cinética de pseudossegunda ordem por apresentar os menores desvios entre a quantidade adsorvida calculada e experimental no equilíbrio e os maiores coeficientes de determinação. Os dados obtidos demonstram que a amostra CA02 apresentou a maior capacidade de adsorção no equilíbrio, sendo o valor igual a 0,575 mg.g⁻¹, inclusive superior ao carvão comercial Norit CA1. Este resultado confirma os dados

encontrados na caracterização superficial, pois este adsorvente apresentou os maiores volumes de mesoporos, área superficial BET e área de mesoporos, propriedades necessárias para adsorção de moléculas de elevado peso molecular, tais como surfactantes.

A adsorção de tensoativos que possuem grande estrutura molecular provavelmente foi favorecida pela elevada presença de mesoporos na estrutura do adsorvente, dado confirmado pela análise do diâmetro médio dos poros, os quais possuem 31,65 Å, estando dentro da classificação de mesoporos pela IUPAC. Além disso, o número de iodo, o qual indica indiretamente a presença de microporos, apresentou um valor de 478 mgI₂.g⁻¹. O baixo valor encontrado para o adsorvente desta pesquisa é inerente à ativação química, pois tal mecanismo é responsável pela formação de mesoporos, reduzindo a presença de microporos.

A isotema que apresentou o melhor ajuste aos resultados experimentais para os dados de equilíbrio foi a de Freundlich, sendo os resultados obtidos para K_F e n iguais a 0,519 ((mg.g⁻¹).(L.mg⁻¹)^{1/n}) e 1,12, respectivamente, sendo a isoterma considerada favorável segundo avaliação da constante n. Os resultados demonstraram similaridade às pesquisas recentes para remoção de surfactantes aniônicos em efluentes.

A análise da formação de espumas em detergentes compostos por tensoativos iônicos e não-iônicos confirmou o efeito negativo da presença de surfactantes aniônicos em agentes de higienização, pois na presença destes compostos formou-se o maior volume de espuma, sendo que alguns detergentes apresentaram redução da espuma somente após 06 horas, em condições estáticas. Tal efeito reforça a necessidade de uma remoção adequada de tensoativos presentes em efluentes, no intuito de atendimento da legislação e manutenção dos sistemas biológicos de tratamento de efluentes.

O conjunto de resultados apresentados neste trabalho indicam a cama de aviário como um adsorvente alternativo de baixo custo com grande potencial para remoção de surfactantes aniônicos presentes em corpos d'água e efluentes industriais, sendo a produção de carvão ativado a partir deste precursor um método alternativo para disposição deste resíduo gerado na produção avícola.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Utilizar os carvões ativados como adsorventes para a remoção de outros compostos, que tenham, principalmente, afinidade em superfície ácida.
- ✓ Desenvolver e caracterizar carvões ativados fisicamente a partir deste mesmo precursor, avaliando a adsorção de compostos com menor peso molecular.
- ✓ Investigar a aplicação deste adsorvente em colunas de leito fixo, avaliando as cinéticas dos dados experimentais em ensaios de adsorção na forma de curva de ruptura, bem como a análise do ponto de exaustão.
- ✓ Avaliar a influência do pH e da temperatura na capacidade de adsorção dos carvões para remoção de surfactantes aniônicos.
- ✓ Desenvolver e caracterizar um material granular ou em forma de pellets, no intuito de emprego industrial, reduzindo os efeitos de perda de carga em relação à forma de pó finamente dividido do carvão empregado neste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOULHASSAN, M. A.; SOUABI, S.; YAACOUBI, A.; BAUDU, M. Removal of Surfactant from Industrial Wastewaters by Coagulation Flocculation Process. **International Journal of Environmental Science Technology**, v. 3, n. 4, p. 327-332, 2006.

ADAK, A.; BANDYOPADHYAY, M.; PAL, A. Removal of Anionic Surfactant from Wastewater by Alumina: A Case Study. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, n. 254, p. 165-171, 2005.

AL-SWAIDAN, H. M.; AHMAD, A. Synthesis and Characterization of Activated Carbon from Saudi Arabian Dates Tree's Fronds Wastes. **3rd International Conference on Chemical, Biological and Environmental Engineering – IPCBEE** –, v. 20, p. 25-31, 2011.

APHA; AWWA; WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21 ed. Washington, EUA, 2005. 1368 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6023**: Informação e Documentação – Referências - Elaboração. Rio de Janeiro, 2002. 24 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9898**: Preservação e Técnicas de Amostragem de Efluentes Líquidos e Corpos Receptores. Rio de Janeiro, 1987. 22 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10520**: Informação e Documentação – Citação em Documentos – Apresentação. Rio de Janeiro, 2002. 7 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10738**: Água - Determinação de surfactantes aniônicos pelo método espectrofotométrico do azul-de-metileno. Rio de Janeiro, 1989. 7 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12073 – MB 3410**: Carvão Ativado Pulverizado - Determinação do Número de Iodo. Rio de Janeiro, 1991. 4 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14724**: Informação e Documentação – Trabalhos Acadêmicos – Apresentação. Rio de Janeiro, 2011. 15 p.

AZNAR, J. S. **Characterization of Activated Carbon Produced from Coffee Residues by Chemical and Physical Activation**. Stockholm: Dissertação de Mestrado. KTH Chemical Science and Engineering, 2011. 66 p.

BIZUKOJC, E. L.; BIZUKOJC, M. Effect of Selected Anionic Surfactants on Activated Sludge Flocs. **Enzyme and Microbial Technology**, n. 39, p. 660-668, 2006.

BORBA, C. E. **Modelagem da Remoção de Metais Pesados em Coluna de Adsorção de Leito Fixo**. Campinas: Dissertação de Mestrado. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, 2006. 163 p.

BRASIL. Decreto nº 79.094, de 05 de janeiro de 1977. **Ministério da Saúde**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, Distrito Federal, 05 jan. 1977. Seção 1, p. 11.

BRASIL. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. **Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente**. Publicada no Diário Oficial da União, Poder Executivo, Brasília, Distrito Federal, 18 de mar. 2005. Seção 1, p. 58-63.

BRASIL. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. **Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente**. Publicada no Diário Oficial da União, Poder Executivo, Brasília, Distrito Federal, 16 de mai. 2011. Seção 1, p. 89.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.

CAMBUIM, K. B. **Carvão de Endocarpo de Coko da Baía Ativado Quimicamente com H_3PO_4 e Fisicamente com Vapor D'água: Produção, Caracterização e Aplicações**. João Pessoa: Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Química, do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, 2009. 139 p.

CAPUDI, M. **Produção de Adsorventes Microporosos Empregando-se Zeólita Exaurida e Amido**. Curitiba: Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2010. 119 p.

CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. Adsorção do Corante Reativo Laranja 16 de Soluções Aquosas por Zeólita Sintética. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 358-363, 2010.

CASTRO, S. A. R. S. **Boas Práticas de Higiene: Um Pilar para a Produção de Alimentos Seguros**. Lisboa: Dissertação de Mestrado. Mestrado Integrado em Medicina Veterinária da Universidade Técnica de Lisboa, 2008. 106 p.

CHITIKELA, S.; ALLEN, H. E. **Effects and Fate of Anionic Surfactants used in Household Cleaning Products**. In: Mid-Atlantic Industrial Waste Conference, 26. Proceedings, University of Delaware, Newark, DE, 1994.

CLARA, M.; SCHARF, S.; SCHEFFKNECHT, C.; GANS, O. Occurrence of Selected Surfactants in Untreated and Treated Sewage. **Water Research**, n. 41, p. 4339-4348, 2007.

CLARK, H. L. M. **Remoção de Fenilalanina por Adsorvente Produzido a partir da Torta Prensada de Grãos Defeituosos de Café**. Belo Horizonte: Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos da Faculdade de Farmácia da Universidade Federal de Minas Gerais, 2010. 115 p.

CLAUDINO, A. **Preparação de Carvão Ativado a partir de Turfa e sua Utilização na Remoção de Poluentes**. Florianópolis: Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, 2003. 101 p.

COTORUELO, L. M.; MARQUÉS, M. D.; MIRASOL, J. R.; RODRÍGUEZ, J. J.; CORDERO, T. Lignin-Based Activated Carbons for Adsorption of Sodium Dodecylbenzene Sulfonate: Equilibrium and Kinetic Studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 332, p. 39-45, 2009.

COUTO, G. M. **Utilização de Serragem de *Eucalyptus sp.* na Preparação de Carvões Ativados**. Lavras: Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira da Universidade Federal de Lavras, 2009. 106 p.

CRISPIM, S. C. L. **Remoção de Cálcio (II) em Solução Aquosa por Meio de Carvões Ativados Submetidos a Tratamentos Superficiais**. João Pessoa: Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Química, do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, 2009. 136 p.

CSERHÁTI, T.; FORGÁCS, E.; OROS, G. Biological Activity and Environmental Impact of Anionic Surfactants. **Environment International**, n. 28, p. 337-348, 2002.

CURBELO, F. D. S. **Recuperação Avançada de Petróleo Utilizando Tensoativos**. Natal: Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2006. 190 p.

ÇUHADAR, Ç. **Production and Characterization of Activated Carbon from Hazelnut Shell and Hazelnut Husk**. Ankara: Dissertação de Mestrado. The Graduate School of Natural and Applied Sciences of Middle East Technical University, 2005. 129 p.

DELICATO, T. **Drenagem de Espumas Gás-Líquido e Influência da Presença de Partículas e Anti-Espumantes**. Ribeirão Preto: Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade de São Paulo, 2007. 80 p.

DENKOV, N. D. Mechanisms of Foam Destruction by Oil-Based Antifoams. **Langmuir**, v. 20, p. 9463-9505, 2004.

EKPETE, O. A.; HORSFALL, M. Preparation and Characterization of Activated Carbon derived from Fluted Pumpkin Stem Waste (*Telfairia occidentalis* Hook F). **Research Journal of Chemical Sciences**, v. 1, i. 3, p. 10-17, 2011.

FRANCISCHETTI, J. **Remoção de Metais Pesados em Efluentes Líquidos através da Filtração Adsorptiva**. Florianópolis: Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, 2004. 91 p.

FOO, P. Y. L.; LEE, L. Y. Preparation of Activated Carbon from *Parkia speciosa* Pod by Chemical Activation. **In: Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science - WCECS**, v. 02, 2010.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewater: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 407-418, 2011.

FULAZZAKY, M. A. Determining the Resistance of Mass Transfer for Adsorption of the Surfactants onto Granular Activated Carbons from Hydrodynamic Column. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, p. 832-840, 2011.

GARDINGO, M. F. **Tratamento de Águas e Efluentes Contendo Surfactantes através do Sistema Peróxido de Hidrogênio / Hipoclorito**. Rio de Janeiro: Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2010. 79 p.

GAVALA, A.; AHRING, B. K. Inhibition of the Anaerobic Digestion Process by Linear Alkylbenzene Sulfonates. **Biodegradation**, n. 13, p. 201-209, 2002.

GIRGIS, B. S.; EL-HENDAWY, A. N. A. Porosity Development in Activated Carbons Obtained from Date Pits under Chemical Activation with Phosphoric Acid. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 52, p. 105-117, 2002.

GIRGIS, B. S.; SOLIMAN, A. M.; FATHY, N. A. Development of Micro-Mesoporous Carbons from Several Seed Hulls under Varying Conditions of Activation. **Microporous and Mesoporous Materials**, n. 142, p. 518-525, 2011.

GUO, M.X.; QIU, G.N.; SONG, W. P. Poultry Litter-Based Activated Carbon for Removing Heavy Metal Ions in Water. **Waste Management**. v. 30, i. 2, p. 308-315, 2010.

JAGTOYEN, M.; DERBYSHIRE, F. Activated Carbons from Yellow Poplar and White Oak by H_3PO_4 Activation. **Carbon**, v. 36, n. 7-8, p. 1085-1097, 1998.

JUHOLA, A. J.; WIIG, E. O. Pore Structure in Activated Charcoal. I. Determination of Micro Pore Size Distribution. **Journal of the American Chemical Society**, v. 71, p. 2069-2077, 1949.

KLEINÜBING, S. J. **Remoção de Cádmiu, Chumbo e Cobre utilizando Zeólita Natural Clinoptilolita em Coluna de Leito Fixo**. Campinas: Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, 2006. 103p.

KOENIG, V. **Estudo da Eficiência de Remoção de Sulfato por Sorção com o Uso de Carvão Ativado Modificado**. Canoas: Programa de Pós-Graduação em Engenharia: Energia, Ambiente e Materiais da Universidade Luterana do Brasil, 2007. 84 p.

KONGSUWAN, A.; PATNUKAO, P.; PAVASAN, P. Binary Component Sorption of Cu(II) and Pb(II) with Activated Carbon from *Eucalyptus camaldulensis* Dehn Bark. **Journal of Industry and Engineering Chemistry**, n. 15, p. 465-470, 2009.

LIM, W. C.; SRINIVASAKANNAN, C.; BALASUBRAMANIAN, N. Activation of Palm Shells by Phosphoric Acid Impregnation for High Yielding Activated Carbon. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 88, p. 181-186, 2010.

LIMA, I. M.; MARSHALL, W. E. Granular Activated Carbons from Broiler Manure: Physical, Chemical and Adsorptive Properties. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 699-706, 2005.

LIMA, I. M.; MCALOON, A.; BOATENG, A. A. Activated Carbon from Broiler Litter: Process Description and Cost of Production. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, p. 568-572, 2008.

LIMA, R. B. **Processo para a Produção de Carvão Ativo a partir do Subproduto Resultante da Lixívia Alcalina da Cinza da Casca do Arroz**. Florianópolis: Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, 2010. 111 p.

LOPES, T. F. **Desenvolvimento de Estratégias para Aperfeiçoar a Utilização de Argilas Adsorventes em Processos Industriais**. Florianópolis: Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, 2006. 146 p.

MARINOVA, K. G.; BASHEVA, E. S.; NENOVA, B.; TEMELSKA, M.; MIRAREFI, A. Y.; CAMPBELL, B.; IVANOV, I. B. Physico-Chemical Factors Controlling the Foamability and Foam Stability of Milk Proteins: Sodium Caseinate and Whey Protein Concentrates. **Food Hydrocolloids**, v. 23, p. 1864-1876, 2009.

MENEZES, A. G. **Identificação dos Pontos Críticos na Produção Avícola**. Campinas: Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola da Universidade Estadual de Campinas, 2009. 126 p.

MI-NA, Z.; XUE-PIN, L.; BI, S. Adsorption of Surfactants on Chromium Leather Waste. **Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists**, v. 90, n. 1, p. 1-6, 2006.

MOURÃO, P. A. M.; LAGINHAS, C.; CUSTÓDIO, F.; NABAIS, J. M. V.; CARROTT, P. J. M.; CARROTT, M. M. L. R. Influence of Oxidation Process on the Adsorption Capacity of Activated Carbons from Lignocellulosic Precursors. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 241-246, 2011.

MUNGRAY, A. K.; KUMAR, P. Anionic Surfactants in Treated Sewage and Sludges: Risk Assessment to Aquatic and Terrestrial Environments. **Bioresource Technology**, n. 99, p. 2919-2929, 2008.

MUSSATTO, S. I.; FERNANDES, M.; ROCHA, G. J. M.; ÓRFÃO, J. J. M.; TEIXEIRA, J. A.; ROBERTO, I. C. Production, Characterization and Application of Activated Carbon from Brewer's Spent Grain Lignin. **Bioresource Technology**, n. 101, p. 2450-2457, 2010.

NAHIL, M. A.; WILLIAMS, P. T. Pore Characteristics of Activated Carbons from the Phosphoric Acid Chemical Activation of Cotton Stalks. **Biomass and Bioenergy**, v. 37, p. 142-149, 2012.

OLIVEIRA, L. L. **Remoção de Alquilbenzeno Linear Sulfonado (LAS) e Caracterização Microbiana em Reator Anaeróbico de Leito Fluidificado**. São Carlos: Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2010. 178 p.

OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S. Low-Cost Adsorbents from Agri-Food Wastes. **Food Science and Technology: New Research**. New York, Nova Publishers, p. 171-209, 2008.

PENTEADO, J. C. P.; EL SEOUD, O. A.; CARVALHO, L. R. F. Alquilbenzeno Sulfonato Linear: Uma Abordagem Ambiental e Analítica. **Química Nova**, vol. 29, n. 5, p. 1038-1046, 2006.

PEREIRA, F. V. **Remoção de Íons Zinco (II) de Efluentes Derivados de Processos de Galvanoplastia Utilizando Rejeitos de Fibras Vegetais Modificadas Quimicamente**. Ouro Preto: Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Ouro Preto, 2008. 131 p.

PERES, S. D. **Técnicas Aplicadas ao Tratamento e Redução dos Efluentes Líquidos de uma Empresa de Saneantes Dominossanitários**. Porto Alegre: Dissertação de Mestrado. Programa de Mestrado Profissionalizante em Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005. 113 p.

PINHEIRO FILHO, J. D. **Degradação de Alquilbenzeno Linear Sulfonado em Reator Anaeróbio Operado em Bateladas Sequenciais com Biomassa Imobilizada em Carvão Vegetal**. São Carlos: Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2008. 85 p.

PIRES, A. M. B. **Efeito de Agentes Químicos no Tratamento Anaeróbio de Efluentes**. Viçosa: Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Viçosa, 2005. 105 p.

REIS, M. F. T. **Micelas Reversas Formadas por Surfactante/Solvente Orgânico/Água: Estudo Termodinâmico e Aplicação para Extração de Proteínas da Semente de Jaca**. Itapetinga: Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, 2010. 62 p.

RIOJA, J. C. C. **Uso de Resíduo Siderúrgico na Adsorção e Peroxidação Catalítica de Surfactante Aniônico**. Belo Horizonte: Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, 2009. 91 p.

ROMANELLI, M. F. **Avaliação da Toxicidade Aguda e Crônica dos Surfactantes DSS e LAS Submetidos à Irradiação com Feixes de Elétrons**. São Paulo: Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo, 2004. 156 p.

SABIO, M. M.; ALMANSA, C.; REINOSO, F. R. Phosphoric Acid Activated Carbon Discs for Methane Adsorption. **Carbon**, v. 41, p. 2113-2119, 2003.

SANTOS, M. M. **Síntese e Caracterização de Discos de Carbonos Ativados com Aplicação no Armazenamento de Gás Natural**. Brasília: Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química da Universidade de Brasília, 2006. 72 p.

SCHIMMEL, D. **Adsorção dos Corantes Reativos Azul 5G e Azul Turquesa QG em Carvão Ativado Comercial**. Toledo: Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2008. 99 p.

SCHNEIDER, R. M.; CAVALIN, C. F.; BARROS, M. A. S. D.; TAVARES, C. R. G. Otimização das Condições Operacionais na Remoção de Cromo em Coluna de Carvão. In: **XXIII Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, 2005, Campo Grande, Mato Grosso do Sul.

SERRANO, V. G.; CORREA, E. M. C.; GONZÁLEZ, M. C. F.; FRANCO, M. F. A.; GARCÍA, A. M. Preparation of Activated Carbons from Chestnut Wood by Phosphoric Acid – Chemical Activation. Study of Microporosity and Fractal Dimension. **Materials Letters**, v. 59, p. 846-853, 2005.

SILVA, L. A. **Adsorção do Surfactante Aniônico Dodecilbenzeno Sulfonato de Sódio (SDBS) pelas Microesferas de Quitosana**. Florianópolis: Trabalho de Conclusão de Curso. Curso de Graduação em Química Bacharelado da Universidade Federal de Santa Catarina, 2006. 46 p.

SOTELO, J. L.; RODRÍGUEZ, A.; ÁLVAREZ, S.; GÁRCIA, J. Removal of Caffeine and Diclofenac on Activated Carbon in Fixed Bed Column. **Chemical Engineering Research and Design**, In: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2011.10.012>, 2011.

SOUZA, A. G. **Ensaio de Biodegradação de Surfactantes em Resíduos Industriais**. São João Del Rei: Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação Multidisciplinar em Física, Química e Neurociências da Universidade Federal de São João del Rei, 2006. 108 p.

TAFFAREL, S. R.; RUBIO, J. Adsorption of Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate from Aqueous Solution Using a Modified Natural Zeolite with CTAB. **Minerals Engineering**, v. 23, p. 771-779, 2010.

TRAJANO, G. Detergente em pó. **Revista Química e Derivados**. São Paulo, n. 516, p. 24-31, 2011.

VARGAS, A. M. M.; CAZETTA, A. L.; MARTINS, A. C.; MORAES, J. C. G.; GARCIA, E. E.; GAUZE, G. F.; COSTA, W. F.; ALMEIDA, V. C. Kinetic and Equilibrium Studies: Adsorption of Food Dyes Acid Yellow 6, Acid Yellow 23 and Acid Red 18 on Activated Carbon from Flamboyant Pods. **Chemical Engineering Journal**, v. 181-182, p. 243-250, 2012.

WANG, L.; GUO, Y.; ZOU, B.; RONG, C.; MA, X.; QU, Y.; LI, Y.; WANG, Z. High Surface Area Porous Carbons Prepared from Hydrochars by Phosphoric Acid Activation. **Bioresource Technology**, n. 142, p. 1947-1950, 2011.

ZANIN, C. I. C. B.; FIGUEIREDO, F. C. A. Remoção de Chumbo (II) em Sistemas Contínuos por Carvão Ativado com Vapor. **Química Nova**, v. 32, nº. 9, p. 2318-2322, 2009.

ANEXOS

ANEXO 1

PARÂMETROS REGIDOS PELA RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005

TABELA X - LANÇAMENTO DE EFLUENTES	
PADRÕES	
PARÂMETROS INORGÂNICOS	VALOR MÁXIMO
Arsênio total	0,5 mg/L As
Bário total	5,0 mg/L Ba
Boro total	5,0 mg/L B
Cádmio total	0,2 mg/L Cd
Chumbo total	0,5 mg/L Pb
Cianeto total	0,2 mg/L CN
Cobre dissolvido	1,0 mg/L Cu
Cromo total	0,5 mg/L Cr
Estanho total	4,0 mg/L Sn
Ferro dissolvido	15,0 mg/L Fe
Fluoreto total	10,0 mg/L F
Manganês dissolvido	1,0 mg/L Mn
Mercúrio total	0,01 mg/L Hg
Níquel total	2,0 mg/L Ni
Nitrogênio amoniacal total	20,0 mg/L N
Prata total	0,1 mg/L Ag
Selênio total	0,30 mg/L Se
Sulfeto	1,0 mg/L S
Zinco total	5,0 mg/L Zn
PARÂMETROS ORGÂNICOS	VALOR MÁXIMO
Clorofórmio	1,0 mg/L
Dicloroetano	1,0 mg/L
Fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina)	0,5 mg/L C ₆ H ₅ OH
Tetracloroeto de Carbono	1,0 mg/L
Tricloroetano	1,0 mg/L

ANEXO 2

NORIT CA1 DATASHEET



DATASHEET

No. 4102
Apr 2009

NORIT® CA1

POWDERED ACTIVATED CARBON

NORIT CA1 is very suitable for the purification of highly colored and/or foaming process liquids in food, chemical, and pharmaceutical industries. **NORIT CA1** combines an excellent adsorptive capacity with excellent filtration characteristics. It is especially effective in adsorbing high molecular weight organics such as large color bodies and proteins. **NORIT CA1** is produced by chemical activation using the phosphoric acid process.

Product Specifications

Methylene blue adsorption, g/100 g	25.0 min.
Calcium (acid extr.), mg/kg	200 max.
Iron (acid extr.), mg/kg	150 max.
Phosphate (acid extr.), mass-%	3.5 max.
pH	2.0 to 3.5
Moisture (as packed), mass-%	15.0 max.

Typical Properties

Molasses number (EUR)	180	
Surface area (BET), m ² /g	1400	
Apparent density, tamped, g/mL	0.37	
	lb/ft ³	23
Particle size		
d10, µm	7	
d50, µm	30	
d90, µm	75	
Ash, mass-%	2	
Filtration time, min	8	
Food Chemicals Codex	Passes	

NOTES

- 1) All analyses based on Norit Standard Test Methods (NSTM).
- 2) Typical properties for general information only, not to be used as purchase specifications.

Packaging/Transportation

Standard package is 15 kg bags, 52 bags per pallet for a net pallet weight of 780 kg. Alternate packaging is 10 kg water dispersible bags, 60 bags per pallet for a net pallet weight of 600 kg.

Carbon, activated, 4.2, UN1362, PGII

Import/Export classification: 3802.10.0000 (HS Tariff Classification)

Domestic Freight Classification: NMFC 040560

CAS # 7440-44-0

Fonte: Norit Activated Carbon (2012). In: <http://www.norit-americas.com/product/norit-ca-1>