



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI

Curso de Engenharia de Bioprocessos

Adsorção: Uma alternativa no tratamento de efluentes industriais

Jessica Mayara Barbosa Silva

Orientadora: Bruna Mara Aparecida de Carvalho

Ouro Branco

Dezembro de 2014

Adsorção: Uma alternativa no tratamento de efluentes industriais

Jessica Mayara Barbosa Silva

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado em cumprimento às
exigências do curso de
Bacharelado em Engenharia de
Bioprocessos da Universidade Federal de
São João Del-Rei.

Orientadora: Bruna Mara Aparecida de Carvalho

Ouro Branco

Dezembro de 2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI

Curso de Engenharia de Bioprocessos

Adsorção: Uma alternativa no tratamento de efluentes industriais

Jessica Mayara Barbosa Silva

A banca examinadora, composta pelos membros abaixo, avaliou este TCC:

Bruna Mara Aparecida de Carvalho - Orientadora

Boutros Sarrouh - Examinador 1

Ana Cláudia Bernardes Silva - Examinadora 2

Ouro Branco, __/__/____

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e a todos os amigos, familiares e professores, em especial à professora Bruna, que contribuíram para realização desse trabalho, o qual representa uma grande conquista.

“Nada acontece que Deus não tenha previsto desde toda eternidade; esse pensamento me dá uma grande coragem quando penso no futuro.”

Santa Teresinha do Menino Jesus

RESUMO

O aprimoramento de operações unitárias aplicadas a bioprocessos e bioprodutos se faz necessário para atender a demanda de pesquisas na área de biotecnologia. A adsorção é uma operação unitária amplamente utilizada em diferentes segmentos industriais. Tal processo se caracteriza quando um ou mais componentes de uma corrente gasosa ou líquida se adsorvem na superfície de um sólido, levando à separação. Algumas características do processo de adsorção a tornam singular no processo de tratamento de efluentes industriais, tais como baixa geração de resíduos e possibilidade de reutilização do adsorvente. Dentro desse contexto, foi explorada a capacidade adsortiva do carvão ativado e da sílica-gel no tratamento de efluentes industriais. Observou-se para o carvão ativado, que o diâmetro dos seus poros, bem como suas propriedades químicas são essenciais para seu bom desempenho como adsorvente. A sílica-gel também é um adsorvente eficiente, pois seus vários centros reativos possibilitam a imobilização de um grande número de moléculas orgânicas.

Palavras Chave: adsorção, carvão ativado, sílica-gel, efluentes industriais, metais tóxicos.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Classe de isotermas de adsorção.....	15
Figura 2: Carvão ativado.....	19
Figura 3: Estrutura da sílica-gel.....	21
Figura 4: Zeólita faujasite.....	22
Figura 5: Alumina ativa.....	23
Figura 6: Resina catiônica.....	24
Figura 7: Leite contendo resina.....	25
Figura 8: Bagaço de cana-de-açúcar.....	26
Figura 9: Esquema representativo da molécula de celulose.....	26
Figura 10: Material mesoporoso.....	28

SUMÁRIO

1.Introdução.....	7
2.Objetivos.....	9
3.Revisão Bibliográfica.....	10
3.1 Processo de adsorção.....	10
3.1.1 Adsorção física.....	12
3.1.2 Adsorção química.....	13
3.2 Isotermas de adsorção.....	14
3.2.1 Isotermas do tipo S.....	15
3.2.2 Isotermas do tipo L.....	16
3.2.3 Isotermas do tipo H.....	17
3.2.4 Isotermas do tipo C.....	17
3.3 Adsorventes.....	17
3.3.1 Carvão ativado.....	18
3.3.2 Sílica-gel.....	20
3.3.3 Zeólitas.....	21
3.3.4 Alumina ativada.....	23
3.3.5 Resina polimérica.....	23
3.3.6 Biomassa.....	25
3.4 Fatores que influenciam a adsorção.....	27
3.5 Adsorção aplicada a processos industriais.....	29
4. Adsorção como alternativa no tratamento de efluentes industriais.....	30
4.1 Estudo de caso: Hidrometalurgia.....	31
4.2 Tratamento de efluentes industriais por adsorção em sílica-gel e carvão ativado.....	33
5. Conclusão.....	36
6. Referências bibliográficas.....	37

1. Introdução

A adsorção é um processo de separação em que certos componentes de uma fase fluida (líquida ou gasosa) são transferidos para a superfície de um sólido adsorvente. Este método também é empregado na remoção de metais pesados e compostos orgânicos de efluentes industriais (MORENO-PIRAJÁN et al., 2010). O fenômeno de adsorção é caracterizado, portanto, pela habilidade de sólidos porosos reterem, através de interações físicas ou químicas, as moléculas de um componente de uma mistura, separando assim os componentes dessa mistura.

Apesar de sua história e importância prática, a adsorção se tornou uma operação unitária importante apenas na década de 90. Entre suas características destacam-se o alto grau de recuperação que propicia a partir de solução de extrema diluição. Caracteriza-se como um processo eficiente, o qual torna as separações por adsorção mais vantajosas que as demais realizadas por transferência de massa.

A adsorção é muito utilizada na indústria e permite que separações inviáveis por técnicas convencionais, tais como destilação, absorção (gás-líquido) e separações em sistemas de filtração, sejam possíveis. O processo adsortivo também se aplica no tratamento de águas residuais, visto que atende requisitos de qualidade rigorosos, além de ser um processo simples e muito utilizado. (KNAEBEL, 2009).

A adsorção é muito empregada na remoção de poluentes e também é utilizada na recuperação de solventes ou de produtos de alto valor agregado, processos realizados nas refinarias de petróleo para obtenção de gasolina, e na separação de compostos, como por exemplo, na separação do p-xileno dos demais xilenos (PUPIM, 2005).

Comparada a outros métodos de separação, a adsorção se destaca por promover um processo que consome pouca energia, separa misturas com azeotropia, não necessita do auxílio de outras substâncias na separação, emprega materiais de baixo custo, gera baixa concentração de resíduos (SCHEER, 2002). A demanda por tecnologias mais econômicas para controlar o impacto ambiental também impulsiona o uso da adsorção.

Com base nos aspectos acima mencionados, o trabalho ora apresentado, abordará as características da adsorção e seu uso nos processos industriais, enfatizando a utilização da adsorção como alternativa no tratamento de efluentes industriais.

2. Objetivos

O Trabalho de Conclusão de Curso teve como principal objetivo estudar o processo de adsorção, enfatizando a adsorção como alternativa no tratamento dos efluentes industriais, e integrar os conhecimentos adquiridos durante a graduação no curso de Engenharia de Bioprocessos com aplicações industriais.

3. Revisão Bibliográfica

3.1 Processo de adsorção

Pelo o que se sabe, egípcios e sumérios foram os primeiros a utilizar a adsorção. Já em 3750 a.C. esses povos usaram carvão para reduzir cobre, zinco e minérios finos para a manufatura de bronze. Por volta 460 a.C. fenícios usaram filtros de carvão no tratamento de água para consumo. Provavelmente, foi a primeira aplicação da adsorção com fins ambientais (SOUZA, 2013).

Segundo SOUZA, 2013, Scheele e Fontana observaram e estudaram no século XVIII, a capacidade de sólidos porosos reterem moléculas de vapor, liberando-as posteriormente. Porém, a aplicação moderna da adsorção é atribuída a Lowitz, o qual utilizou carvão para a descoloração de uma solução de ácido tartárico em 1788 (SOUZA, 2013).

Contudo, a utilização prática da adsorção é mais recente (RUTHVEN, 1984). Em 1920, durante a Primeira Guerra, a Bayer AG na Alemanha desenvolveu um processo de adsorção industrial, para remover álcool e benzeno de correntes gasosas. Na mesma época a Union Carbide Co. nos EUA utilizou a adsorção para recuperar etano e hidrocarbonetos pesados do gás natural. Também na Primeira Grande Guerra foram criadas máscaras de gás que inicialmente utilizavam sílica-gel e posteriormente, carvão ativado como adsorvente. Outra importante aplicação da adsorção se deu na Segunda Guerra Mundial, quando a sílica-gel foi utilizada para manter a penicilina seca e prevenindo que a umidade enferrujasse os equipamentos militares (GUELFÍ e SCHEER, 2007).

A utilização mais comum, possivelmente, foi o uso da sílica-gel em colunas como um secador para remover traços de umidade em correntes gasosas ou líquidas. Outro exemplo do emprego da adsorção foi na retirada de impurezas indesejadas, tais como ácido sulfídrico, H_2S , e mercaptans de correntes de gás natural e de poluentes orgânicos da água. Esses processos são classificados como purificação, posto que os materiais adsorvidos nestes

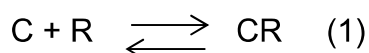
casos estão em baixa concentração, não tendo valor econômico e, geralmente não sendo recuperados. O benefício econômico do processo se relaciona ao aumento de pureza e valor da corrente contendo o componente majoritário. Em 1950, os processos de adsorção, com o intuito de separar misturas em diferentes correntes, tiveram um maior desenvolvimento, como por exemplo, o processo Arosorb para recuperar hidrocarbonetos (SOUZA, 2013).

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido fluido. Nessa operação é explorada a capacidade de determinados sólidos concentrarem em sua superfície substâncias contidas em soluções líquidas ou gasosas, permitindo separar tais substâncias dos demais componentes das soluções (GOMIDE, 1987).

A utilização da adsorção como um processo alternativo à destilação é crescente. Por exemplo, na indústria petroquímica já foram feitos estudos da adsorção do etileno puro sobre silicalite com temperaturas entre 30°C e 50°C e pressão de 100 kPa (PENG et al. 2004).

A crescente necessidade de tecnologias mais viáveis no controle dos impactos ambientais faz com que a adsorção seja um processo cada vez mais explorado.

Quando moléculas presentes em uma fase líquida, adsorbato, são atraídas pela superfície de um determinado sólido, dito adsorvente, o qual está em contato com a solução, ocorre o fenômeno conhecido como adsorção. As forças de interação entre as espécies em questão são forças de Van der Waals, ligações de hidrogênio, interações eletrostáticas, ligações covalentes (RODRIGUES, 2011). O processo adsorptivo está apresentado através na equação 1:



Onde C é o adsorbato (livre em solução), R é o adsorvente, o qual interage com a adsorbato através de processos físicos ou químicos, formando o complexo CR, ou seja, C fica aderido em R. O processo pode ser reversível e quando a velocidade de adsorção se iguala à de dessorção, o equilíbrio é atingido.

O processo de recuperação do adsorbato é denominado dessorção ou eluição (RODRIGUES, 2011).

O termo “sorção” descreve os tipos de captura de determinada substância em superfícies externas de sólidos. Dependendo do tipo de ligação envolvida, a sorção pode ser classificada como: física ou química (INGLEZAKIS e POULOPOULOS, 2007).

3.1.1 Adsorção física

É um fenômeno superficial, em que as moléculas da fase fluida são reversivelmente retidas na superfície de um sólido (adsorvente) por ligações do tipo intermoleculares, tais como, forças de Van der Waals e/ou de interações eletrostáticas, como as de dipolo. As moléculas podem ser adsorvidas sobre moléculas do fluido que já estão sobre o sólido, formando multicamadas. Este tipo de adsorção é o que ocorre em operações de transferência de massa (RUTHVEN, 1984).

Os modelos de adsorção física dependem fundamentalmente da temperatura, e geralmente, a elevação da temperatura provoca diminuição da capacidade de adsorção, devido ao aumento de entropia na camada do adsorvente, ocasionado pela dessorção do adsorbato (Nassar e Magdy, 1997).

Em geral, a adsorção física ocorre rapidamente e a baixas temperaturas, sendo reversível (RUTHVEN, 1984). Ela é sempre exotérmica, fato que pode ser comprovado por um postulado termodinâmico representado pela equação 2. A molécula quando adsorvida fica presa ao sólido, limitando seus movimentos de rotação e translação, o que diminui a desordem do meio. Esta medida é dada pela entropia (S), que no caso é negativa. Contudo, para o processo ser espontâneo a energia livre de Gibbs (ΔG) deve ser negativa:

$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S \quad (2)$$

Assim, para a energia livre de Gibbs ser negativa, a variação da entalpia (ΔH) deve ser negativa. Dessa forma, prova-se que termodinamicamente, o processo é exotérmico (RUTHVEN, 1984).

3.1.2 Adsorção química

Também denominada quimissorção ou adsorção ativa, esse tipo de adsorção acontece devido à interação química entre a molécula do meio e a do sólido, alterando a estrutura eletrônica da molécula quimissorvida, tornando-a muito reativa. As forças de ligação podem ser de natureza covalente ou iônica. As interações nesse tipo de adsorção são mais fortes e mais específicas do que as forças da adsorção física, e são limitadas à cobertura da monocamada. As temperaturas deste processo são altas, implicando que a reação seja conduzida numa faixa de temperatura na qual a quimissorção dos reagentes é apreciável (FOGLER, 2002).

A adsorção química pode ser irreversível. Na dissociação da molécula, as entalpias são na ordem das entalpias de reação, podendo ser até endotérmicas, ocasionando um aumento do grau de liberdade e, assim, os valores da entropia (S) e entalpia (H) são positivos (SCHEER, 2002). Assim, sendo as interações entre o substrato e o adsorbato de natureza iônica e/ou covalente, o valor entálpico pode variar de 250 a 500 kJ.mol⁻¹, caracterizando um processo que apresenta interesse para a catálise heterogênea (AIROLDI e FARIAS, 2000). A adsorção química é importante, por exemplo, em processos catalíticos, como o Craqueamento Catalítico Fluidizado (FCC).

Na tabela 1 estão apresentadas as principais diferenças entre os dois tipos de adsorção (física e química).

Tabela 1 - Diferenças entre adsorção física e química.

ADSORÇÃO FÍSICA	ADSORÇÃO QUÍMICA
Baixo calor de adsorção	Calor de adsorção na ordem de entalpias de reação
Não específica	Altamente específica
Mono ou multicamadas	Somente monocamada
As moléculas adsorvidas não sofrem dissociação	Pode ocorrer dissociação das moléculas
Ocorre a baixas temperaturas	Ocorre a altas temperaturas
Não precisa de ativação, é rápida e reversível	Precisa de ativação e pode ser irreversível
Não há transferência de elétrons, mas pode ocorrer polarização do adsorvato	Há a transferência de elétrons, levando a formação de ligação química

Fonte: RUTHVEN, 1984.

3.2 Isotermas de adsorção

Isotermas de adsorção ou de dessorção são curvas obtidas a partir da quantidade de soluto adsorvido em função da concentração desse soluto na solução em equilíbrio. Gilles e colaboradores (1960) dividiram as isotermas de adsorção em quatro principais classes, de acordo com sua inclinação inicial. Cada classe por sua vez, é dividida em subgrupos, os quais se baseiam nas formas da parte superior das curvas. As quatro classes são isotermas do tipo S (“esférica”), L (“Langmuir”), H (“alta afinidade”) e C (“partição constante”), apresentadas na figura 1(FALONE & VIEIRA, 2004).

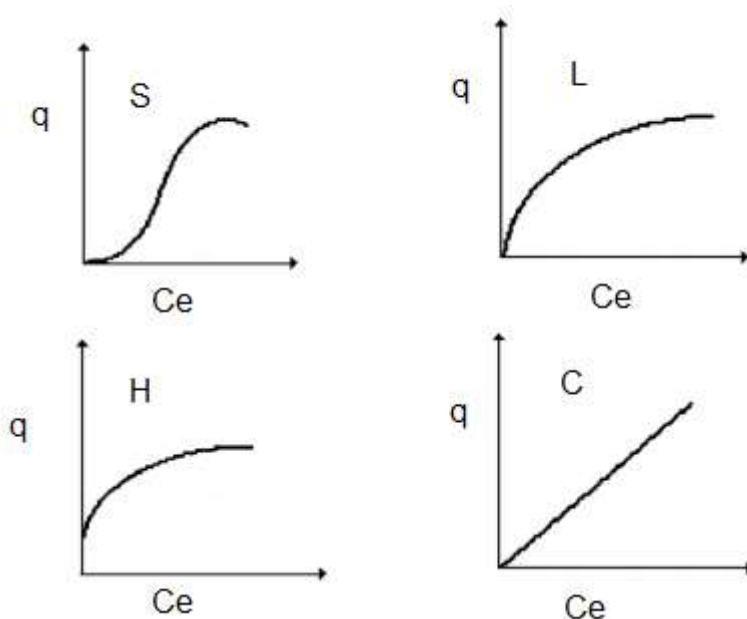


Figura 1 - Classificação de isotermas de adsorção: gráficos da quantidade de molécula adsorvida (q) em função da concentração da molécula na solução em equilíbrio (C_e). a) S (“esférica”), b) L (“Langmuir”), c) H (“alta afinidade”) e d) C (“partição constante”), (FALONE & VIEIRA, 2004).

3.2.1 Isoterma do tipo S

Essa isoterma tem inclinação linear e convexa em relação à abcissa. A adsorção inicial é baixa e aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta, ou seja, ocorre uma associação entre as moléculas adsorptivas conhecida como adsorção cooperativa.

3.2.2 Isotermas do tipo L

A forma L possui inclinação não linear e côncava em relação à abcissa. Nesse caso, quando a concentração da solução aumenta, ocorre uma diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção.

O modelo original de Langmuir se baseia na adsorção em monocamada, a qual ocorre na superfície do sólido, assim, o número de moléculas adsorvidas nunca excede o número de sítios ativos presente na superfície do sólido. Este modelo demonstra que o efeito da adsorção pode produzir um efeito térmico independente da extensão da superfície, no qual a intensidade é semelhante às interações entre átomos e moléculas no estado sólido. Contudo, o modelo de Langmuir foi adaptado para englobar a adsorção gasosa em multicamada (OLIVEIRA, 2008).

A adsorção em solução é de grande importância prática e o modelo monomolecular de Langmuir é bastante utilizado para esse propósito. A adsorção em solução é mais complexa que, por exemplo, a adsorção gás-sólido, pois há outras interações envolvidas no sistema, como interações adsorvente/solvente, solvente/solvente e solvente/adsorbato, as quais devem ser consideradas na análise do processo (OLIVEIRA, 2008). A equação modificada de Langmuir é dada através da seguinte fórmula (equação 3):

$$\frac{C_s}{N_f} = \frac{C_s}{N^s} + \frac{1}{(N^s \times b)} \quad 3$$

Sendo:

C_s : concentração dos cátions remanescentes em solução (mol/dm^3) após o equilíbrio da reação;

N_f : quantidade adsorvida pela matriz;

N^s : a quantidade máxima de cátions adsorvidos por grama de matriz (mol/g), que depende do número de centros básicos de adsorção e da intensidade do processo;

b : parâmetro associado ao equilíbrio da reação.

Os valores desconhecidos da equação (N^s e b) podem ser determinados a partir de coeficientes angulares e lineares obtidos na linearização das isotermas.

Vale ressaltar que o modelo de Langmuir não se aplica a todos os tipos de materiais desenvolvidos, uma vez que não considera alguns fatores importantes como, por exemplo, os tipos de centros básicos e energias de solvatação. No entanto, a equação modificada de Langmuir é muito usada e apresenta resultados satisfatórios em vários casos (OLIVEIRA, 2008).

3.2.3 Isotermas do tipo H

Essas isotermas são um caso especial de curva do tipo L. Isotermas do tipo H são observadas quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido.

3.2.4 Isotermas do tipo C

Correspondem a uma partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente, dando à curva um aspecto linear. Quando os substratos são porosos e flexíveis e há no soluto regiões de diferentes graus de solubilidade, as curvas do tipo C são favorecidas. Em muitos casos, as isotermas C e L são consideradas do mesmo tipo, pois são geralmente, muito próximas uma da outra (FALONE & VIEIRA, 2004).

3.3 Adsorventes

O processo de separação por adsorção necessita de adsorventes eficientes. Portanto, é essencial selecionar um bom adsorvente, ou seja, um

material que apresente elevada área superficial e alta afinidade com o elemento a ser adsorvido (GUELFÍ e SCHEER, 2007).

Uma importante característica que os adsorventes possuem é a superfície específica. Ela compreende a superfície total da partícula por unidade de massa. Assim, a capacidade da partícula adsorver moléculas aumenta com o aumento dessa superfície (GUELFÍ e SCHEER, 2007). As superfícies dos adsorventes são bastantes heterogêneas devido às diferenças na sua composição. Tal heterogeneidade da superfície dos sólidos é importante no processo de adsorção, visto que há uma gama de adsorventes, cada qual com afinidade para determinados adsorbatos.

O carvão ativado, a sílica-gel e zeólitas são alguns dos adsorventes mais utilizados no processo de adsorção. Alumina ativada e resinas poliméricas são menos usuais. Estudos mais recentes trazem como alternativa a utilização de materiais reaproveitados como adsorventes, os quais seriam descartados, tais como o bagaço de cana-de-açúcar (SOUZA, 2013) ou couro residual proveniente do curtimento (SMANIOTTO et al., 2006 e GUELFÍ e SCHEER, 2007).

3.3.1 Carvão ativado

O carvão ativado é um adsorvente formado por pequenas camadas grafíticas hidrofóbicas com superfície irregular, desordenada e heterogênea (SOTO et al., 2011). Tal heterogeneidade de superfície confere ao carvão propriedades singulares, e essa heterogeneidade pode ser geométrica ou química, sendo que o tipo depende do tratamento ao qual o carvão foi submetido. A diferença no tamanho e na forma dos poros e fendas é responsável pela heterogeneidade geométrica. Já a heterogeneidade química é resultante dos diferentes grupos funcionais, e também de impurezas encontradas na superfície do carvão, como por exemplo, componentes inorgânicos ou cinzas (DABROWSKI, 2011).

O carvão ativado é muito empregado como adsorvente, uma vez que possui grande área superficial e também por ter uma estrutura química, a qual permite sua aplicação em uma gama de processos industriais. Na área ambiental, é utilizado na purificação de água e tratamento de efluentes (GONZALEZ-SERRANO et al., 2004).

Muito utilizado para purificação de água, recuperação de vapores de gasolina em automóveis e descoloração de açúcar (RUTHVEN, 1984), o carvão ativado é basicamente hidrofóbico e altamente organofílico, característica conferida pela superfície apolar. É proveniente da decomposição térmica de materiais carbonáceos seguido da ativação utilizando vapor de água ou dióxido de carbono à temperatura elevada (entre 700°C e 1100°C). O tamanho dos poros, bem como a área específica do carvão são determinados pela ativação (GUELFÍ e SCHEER, 2007).

Geralmente utiliza-se, para produzir carvão ativado (Figura 2), materiais de baixo custo e ampla disponibilidade que apresentam facilidade de ativação e regeneração após o uso, além de possuírem baixo conteúdo de matéria inorgânica e baixa taxa de degradação sob condições de armazenamento (DABROWSKI, 20011; SOTO et al., 2011). Exemplos de materiais utilizados na produção do carvão ativado são: carvão mineral (antracito, betuminoso e lignito), madeira de alta e baixa densidade, resíduos de petróleo, ossos de animais, resíduos agroindustriais, dentre outros (SOTO et al., 2011).

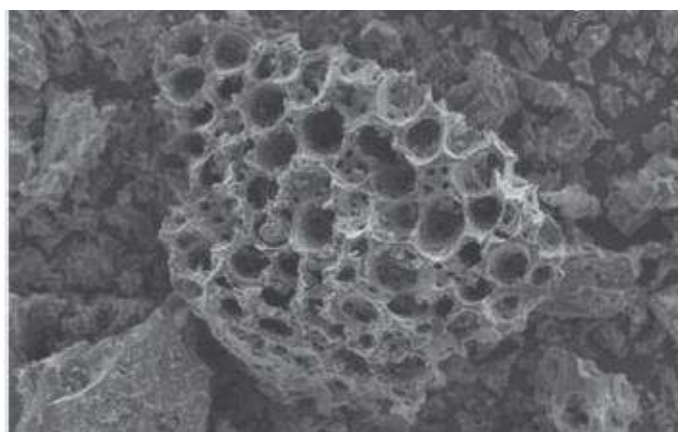


Figura 2 - Carvão de buriti ativado (microscopia eletrônica varredura).

Fonte: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0044-59672013000100009>. (acesso em: 29 de outubro de 2014).

3.3.2 Sílica-gel

A sílica (SiO_2) é um adsorvente que pode ser natural ou sintética, cristalina ou amorfa. A sílica natural se encontra na forma de silicatos, como por exemplo, talco, vermiculita, montimorrilonita, caolinita, dentre outros. A sílica cristalina apresenta polimorfos nas formas α e β do quartzo, a tridimita, coesita e cristobalita (DEGENS, 1976).

A sílica funciona como suporte inorgânico, o qual contém em sua superfície uma alta quantidade de grupos silanóis (Si-OH). Esses grupos se comportam como ácido fraco de Brönsted-Lowry, e são responsáveis por conferir à sílica reatividade. Os grupos silanóis são considerados sítios de adsorção eficientes, os quais podem ser hidratados através da adsorção de moléculas de água. A estrutura do suporte inorgânico é constituída por unidades tetraédricas de SiO_4 distribuídas aleatoriamente e unidas por pontes de siloxanos (OLIVEIRA, 2008).

A sílica-gel ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) é um tipo amorfo da sílica sintética, sendo uma rígida e contínua rede de sílica coloidal, ligada a pequenos grãos de SiO_4 hidratado. A produção da sílica-gel se baseia na reação do silicato de sódio com o ácido sulfúrico, com posterior lavagem a fim de se remover o sulfato de sódio, e secagem do hidrogel, produzindo o adsorvente comercial (YEO et al., 2012).

O centro de adsorção da sílica-gel é o grupo hidroxila na estrutura, devido à sua polaridade e a capacidade de formar interações do tipo ligações de hidrogênio com óxidos polares tal como água e álcool (YEO et al., 2012). A sílica-gel modificada tem alta capacidade de sorção se comparada às resinas orgânicas baseadas em polímeros. Como a sílica-gel (Figura 3), contém muitos centros reativos, possibilitando a imobilização de diversas moléculas orgânicas, ela apresenta uma boa capacidade de adsorver íons metálicos.

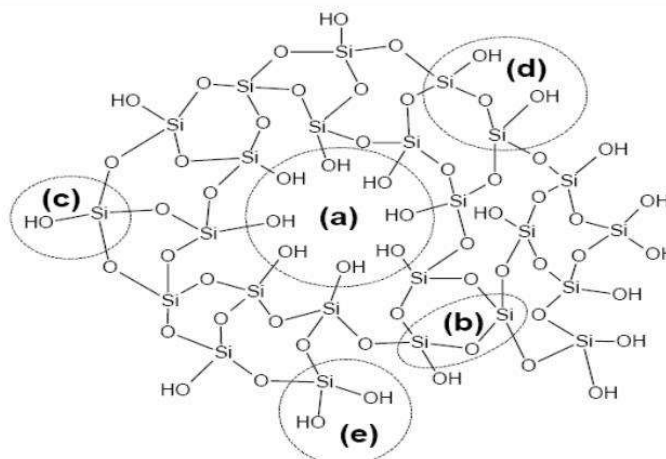


Figura 3 - Estrutura da sílica-gel mostrando um possível poro da partícula de sílica (a), um grupo siloxano (b), um grupo silanol isolado (c), silanóis vicinais (d) e silanóis geminais (e). Costa, J.R. da, Dissertação de Mestrado,UFPB,2007.

Fonte: (OLIVEIRA, 2008).

3.3.3 Zeólitas

Zeólitas são alumino-silicatos, naturais ou sintéticos, normalmente com cátions dos grupos I A ou II A (mais comumente sódio). São adsorventes que possuem estruturas cristalinas formadas por SiO_4 e AlO_4 ligados pelo átomo de oxigênio (SADEGHBEIGI, 2000).

O tetraedro de alumina tem carga -1, pois o silício e o alumínio oxidados tem valência +4 e +3, respectivamente e o oxigênio tem valência -2. Assim, é necessário o íon Na^+ para balancear. O cristal tem sítios ácidos de Brönsted e de Lewis, sendo que o caráter ácido da zeólita é responsável por ela possuir boa atividade e seletividade (SADEGHBEIGI, 2000).

Por ter uma estrutura cristalina formada por tetraedros, os poros das zeólitas são uniformes, do mesmo tamanho da câmara formada pela junção dos tetraedros, assim, sua distribuição de poros pode ser considerada nula (RUTHVEN, 1984). Essa é uma característica especial das zeólitas, pois a

adsorção ocorre dentro do cristal, limitando o acesso pelo tamanho do poro, o que não ocorre com os outros adsorventes (SCHEER, 2002).

As zeólitas podem ser hidrofílicas ou hidrofóbicas, dependendo da razão Si/Al, sendo que as zeólitas que apresentam alto grau de sílica são mais hidrofóbicas, já as que possuem valores dessa razão próximos a 1 são hidrofílicas.

A Figura 4 apresenta a estrutura de uma zeólita tipo faujasita, muito utilizada em processos de Craqueamento Catalítico Fluidizado (FCC), o qual é empregado nas refinarias de petróleo para, através do gasóleo, obter, principalmente, gasolina e gás liquefeito de petróleo (GLP). Zeólitas faujasite são empregadas nos processos FCC do tipo X (Si/Al 1 a 1,5) ou tipo Y (Si/Al 1,5 a 3) (RUTHVEN, 1984, SADEGHBEIGI, 2000). As linhas representam os átomos de oxigênio, já nos vértices há um átomo de Si ou de Al.

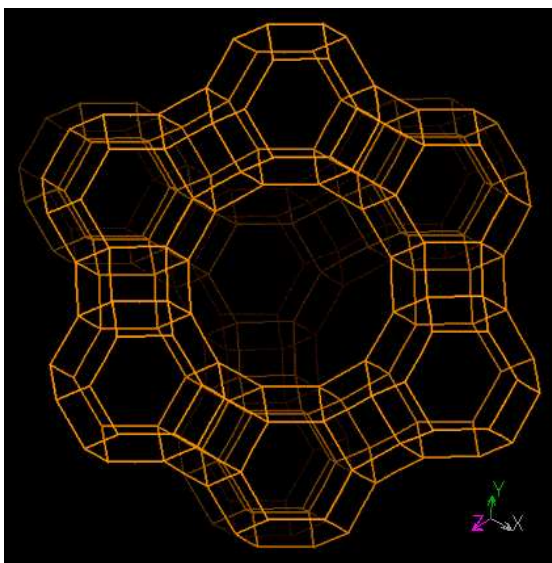


Figura 4 - Zeólita faujasite.

Fonte: International Zeolite Association (acesso em: 29 de outubro de 2014).

3.3.4 Alumina ativada

A alumina ativada (Figura 5) é preparada por aquecimento a cerca de 400 C° de hidratos de alumina originando um adsorvente com área específica entre 200 a 500 m²/g. É muito utilizada na indústria para desidratação de gases e purificações específicas de correntes líquidas (RUTHVEN, 1984).



Figura 5 - Alumina ativada.

Fonte: igmol.en.alibaba.com. (acesso em: 29 de outubro de 2014).

3.3.5 Resinas poliméricas

Polímeros são materiais naturais ou sintéticos, geralmente de origem orgânica, compostos por cadeias com altos pesos moleculares. Resinas poliméricas podem ser empregadas como adsorventes, pois possuem propriedades físicas e químicas diferenciadas e melhores. Dessa forma, apresentam um custo consideravelmente mais elevado em relação aos plásticos comuns.

As resinas de troca iônica são polímeros reticulados, os quais possuem como matriz o poliestireno, material plástico solúvel em diversos solventes. O agente reticulante é o divinilbenzeno (DVB) responsável por deixar o material

insolúvel. Fixados à matriz estão grupos funcionais iônicos, como por exemplo, ácido sulfônico, o grupo amino quaternário, quelantes, etc. As resinas são classificadas em função do tipo de grupo funcional que possuem, podendo ser do tipo ácido (resinas catiônicas) ou do tipo base (resinas aniônicas), forte ou fraca (RUTHVEN, 1984).

Resinas poliméricas são geralmente utilizadas no processo de troca iônica. Resinas quelantes têm sido desenvolvidas para remover metais de transição de soluções seletivamente, através da formação de quelatos (Sengupta et al., 1991). A figura 6 apresenta um exemplo de resina catiônica.

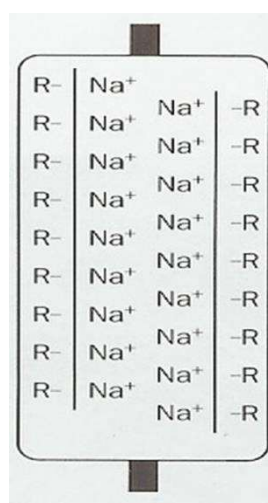


Figura 6 - Resina catiônica.

Fonte: <<http://miebanat2.blogspot.com.br/>> (acesso em: 29 de outubro de 2014).

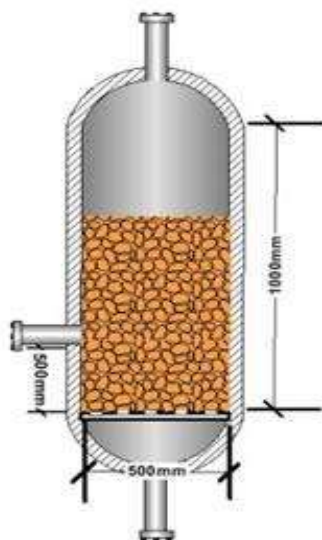


Figura 7 - Leito contendo resina.

Fonte: <<http://purolite.com.br/aplicacoes/polimento.asp>> (acesso em 05 de dezembro de 2014).

3.3.6 Biomassa

O bagaço de cana-de-açúcar é um material biodegradável, o qual pode ser utilizado como adsorvente alternativo, uma vez que é um subproduto da indústria agrícola, sendo o principal resíduo gerado na atividade sucro-alcooleira. O bagaço apresenta baixo custo e apresenta poucos requisitos de processamento. Sua estrutura química contém moléculas altamente ricas em grupos hidroxilas, os quais podem sofrer diversos tipos de modificações químicas e assim, produzir novos materiais. O bagaço tem sido utilizado como adsorvente tanto na sua forma *in natura* (sem modificação química), quanto modificado quimicamente (SOUZA, 2013).

Estima-se que cada tonelada de cana gere, aproximadamente, 280 kg de bagaço (GURGEL, 2007), e segundo a CONAB (Companhia Nacional de Abastecimento) a produção total de cana-de-açúcar moída na safra 2014/15 é estimada em 659,10 milhões de toneladas. A produtividade da safra 2014/15 apresentou uma queda em relação à safra anterior, devido às condições

climáticas, principalmente a escassez de chuva, com um decréscimo de 3,1% na média geral, passando de 74.769 kg/há para 72.444 kg/há (CONAB, 2013). Contudo, a produção de cana é alta, e conseqüentemente, a quantidade de bagaço também.

Muitos estudos avaliam o emprego do bagaço de cana-de-açúcar (apresentado na figura 7) como adsorvente, comprovando a sua capacidade de produzir suportes com diferentes propriedades e capacidade de adsorção variável. Alguns estudos, como por exemplo, os realizados na Universidade Federal de Ouro Preto pelo Laboratório de Química Orgânica e Ambiental (LQOA) comprovaram que a capacidade adsorptiva do bagaço aumenta com a modificação química de sua estrutura, tornando a adsorção mais eficiente quantitativamente (SOUZA, 2013).



Figura 8 - Bagaço de cana-de-açúcar.

Fonte: catracalivre.com.br. (acesso em: 29 de outubro de 2014).

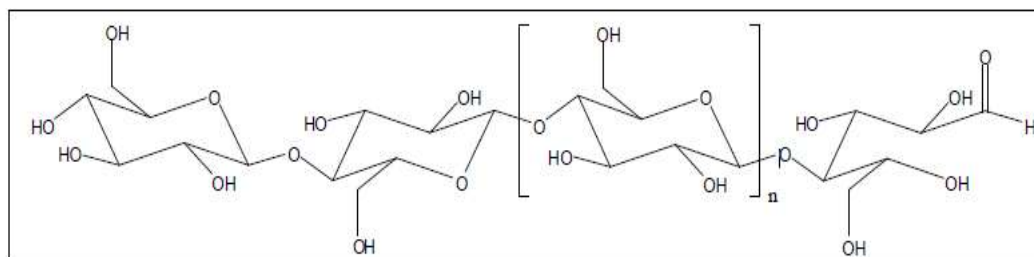


Figura 9 - Esquema representativo da molécula de celulose, componente majoritário na estrutura do bagaço de cana-de-açúcar (adaptado de KLEMM et al., 2005).

3.4 Fatores que influenciam a adsorção

Diferentes aspectos podem interferir nos processos adsorptivos, os quais são descritos a seguir (RUTHVEN, 1984 e SALAME e BAANDORZ, 2003).

Temperatura: muitas das reações adsorptivas são exotérmicas. Logo, o grau de adsorção diminui com o aumento da temperatura. Como a maioria das alterações na entalpia de adsorção são da ordem dos calores de condensação, pequenas variações de temperatura não interferem de forma expressiva no processo de adsorção.

pH: o pH afeta a adsorção conforme o grau de ionização de compostos ácidos ou básicos é determinado. Tal efeito depende do tipo de adsorvente utilizado no processo, posto que as cargas da superfície do adsorvente dependem da sua composição e das características da superfície.

Natureza do soluto e do adsorvente: a taxa, bem como a capacidade de adsorção são afetadas pelas características físico-químicas, solubilidade e número de solutos a serem adsorvidos, do adsorvente e do adsorbato.

Solubilidade: se a solubilidade aumenta, a interação do adsorvente com o adsorbato pode ser dificultada, uma vez que grupos polares do adsorbato, em geral, dificultam a adsorção quando em soluções aquosas, por possuírem alta afinidade pela água.

Polaridade: a polaridade superficial do adsorvente corresponde à afinidade por substâncias polares. Adsorventes polares são chamados hidrofílicos, enquanto os apolares são hidrofóbicos.

Velocidade de agitação: a taxa de transferência de massa é maior quando a espessura da camada limite diminui. Essa diminuição também contribui na dispersão das partículas de forma homogênea.

Área superficial do adsorvente: a capacidade de adsorção aumenta com uma grande área superficial específica. Contudo, uma grande área superficial interna, em volume limitado, proporciona o aparecimento de muitos poros de tamanho pequeno na superfície de adsorção (RUTHVEN, 1984 e SALAME e BAANDORZ, 2003).

O tamanho do poro determina a capacidade das moléculas de soluto acessá-lo. Os poros podem ser classificados em três categorias com relação à porosidade, segundo as normas da IUPAC (1982):

Microporos: apresentam diâmetro médio menor que 20 Å, contribuindo principalmente para a adsorção de moléculas pequenas;

Mesoporos: A figura 8 apresenta um tipo de material mesoporoso, o qual possui diâmetro médio entre 20 e 500 Å. São importantes para a adsorção de moléculas grandes, por exemplo, os corantes;

Macroporos: diâmetro > 500 Å, em geral, não apresentam importância para a adsorção, servindo para facilitar o transporte das substâncias ao longo dos adsorventes até o sítio propriamente dito.

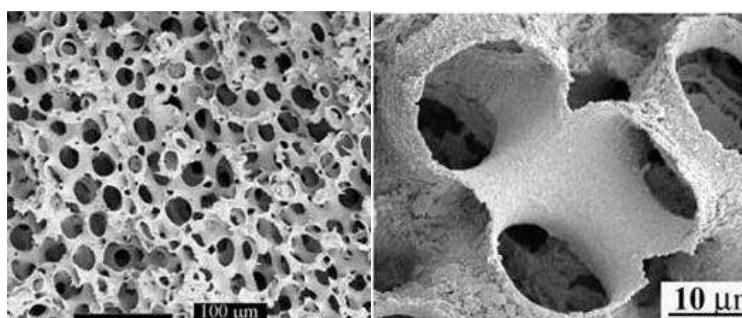


Figura 10: Material mesoporoso.

Fonte: <http://www.manutencaoesuprimentos.com.br/conteudo/6705-o-que-e-um-material-mesoporoso/>. (acesso em: 14 de novembro de 2014).

3.5 Adsorção aplicada a processos industriais

São inúmeras as aplicações que envolvem o processo de adsorção na indústria. O fracionamento do etileno gasoso, um dos principais produtos de petroquímicas de primeira geração, quando é feito em colunas de destilação, necessita de uma pressão de aproximadamente 20 atm e temperaturas entre (-30°C e -6°C), demandando compressores movidos a vapor para manter tais condições, além de grandes volumes de água de resfriamento. Como alternativa ao processo de destilação utiliza-se a adsorção. Já foram realizados estudos da adsorção do etileno puro sobre silicalite com temperaturas entre 30°C e 50°C e pressão de 100 kPa (PENG et al. 2004), e da adsorção da mistura de etileno-etano sobre zeólita 4A e resinas de sílica-gel com AgNO_3 com temperaturas de 25°C e pressão de 1 atm (GUELFI e SCHEER, 2007).

Na indústria alimentícia, emprega-se o carvão ativado como adsorvente para purificar óleos, clarificar glicose, açúcares e gelatinas. É aplicado também na redução de cor, via a adsorção de elementos corantes presentes no produto tratado, ou de compostos orgânicos dissolvidos e indesejáveis. Na clarificação de bebidas como vinhos e sucos, o processo de adsorção é utilizado para tornar esses produtos mais límpidos, padronizando a tonalidade da cor desejada. Na indústria farmacêutica, os insumos de medicamentos, como por exemplo, antibióticos e anestésicos são purificados por processos de descolorimento, descontaminação e separação, através da capacidade adsortiva do carvão ativado (Revista e Portal meio Filtrante, 2006).

4. Adsorção como alternativa no tratamento de efluentes industriais

Em virtude de todos os aspectos expostos anteriormente, os quais comprovam a grande utilidade do processo de adsorção em diversos segmentos industriais e, com a crescente preocupação ambiental, a adsorção está sendo empregada como alternativa para retirar contaminantes dos efluentes industriais.

Segundo a Norma Brasileira - NBR 9800/1987, efluente líquido industrial é o despejo líquido proveniente do estabelecimento industrial, compreendendo emanções de processo industrial, águas de refrigeração poluídas, águas pluviais poluídas e esgoto doméstico (ABNT, 1987). Assim, a legislação vigente está cada vez mais rigorosa quanto às águas residuais contendo metais pesados, exigindo que as empresas que gerarem alta concentração desses metais tóxicos em águas residuais têm que tratar seu efluente para eliminar tais contaminantes ou deixá-los em concentrações permitidas para despejo (SOARES & SEOLATTO, 2012).

Um dos métodos tradicionais de tratamento de efluentes industriais, que contém íons de metais tóxicos, é a precipitação química. Processos subsequentes de sedimentação e filtração são realizados para que a água possa ser reutilizada nos processos industriais. Porém, essas técnicas não são viáveis na descontaminação de grandes volumes de efluente contendo metais pesados em baixas concentrações (SOARES & SEOLATTO, 2012). Sendo assim, a adsorção é amplamente utilizada para remover contaminantes, os quais estão em baixa concentração na solução de líquidos ou gases a ser tratada.

A utilização de carvão ativado é consolidada nos processos de adsorção. Esse material apresenta grande área superficial e sua estrutura química permite que seja aplicado em uma gama de processos industriais, principalmente na purificação de água e tratamento de efluentes (GONZALEZ-SERRANO et al., 2004).

A sílica-gel também é amplamente utilizada em processos adsorptivos por ser altamente reativa, característica essa associada à alta concentração de

grupos silanóis (Si-OH), os quais são centros reativos que possibilitam a imobilização de moléculas. A estabilidade térmica da sílica, responsável por manter sua estrutura mesmo quando submetida a altas pressões, e o fato de ser inerte ao meio reacional, o que permite sua regeneração para posterior uso, são particularidades que aumentam o uso da sílica como, por exemplo, fase estacionária em cromatografia gasosa, e sequestrante de metais tóxicos presentes em água e efluentes (OLIVEIRA, 2008).

Dessa forma, a abordagem a seguir se dará no emprego da sílica-gel e do carvão ativado como adsorventes no tratamento de efluentes industriais.

4.1 Estudo de caso: Hidrometalurgia

Segundo estudos realizados na área de geociências e tecnologia mineral, apresentados no livro *Tendências Tecnológicas Brasil 2015* (FERNANDES, et al., 2007), os recursos hídricos de uma região podem ser comprometidos pela disposição de metais que geram resíduos sólidos e efluentes aquosos os quais, dependendo de sua natureza, composição e da forma como são dispostos podem impactar, em maior ou menor grau, nos cursos de água. Por exemplo, a extração hidrometalúrgica de metais não-ferrosos e nobres (Cu, Ni, Zn, Au), gera efluentes aquosos de composição diferente dos gerados na mineração de ferro. O processamento de minérios de ferro emprega grandes volumes de água. Todavia, a contaminação química por reagentes empregados nas operações de flotação, por exemplo, é amenizada pela forte adsorção de espécies solúveis nos minerais da polpa. Um aspecto interessante é que esses minerais, principalmente óxidos de ferro e silicatos, também são pouco solúveis em água, contribuindo assim com a diminuição da contaminação. Ao mesmo tempo, os óxidos de ferro possuem alta capacidade de co-precipitação e de adsorção contribuindo com a “limpeza” da fase aquosa (FERNANDES et al., 2007).

A extração hidrometalúrgica utiliza uma gama de reagentes, em sua maioria tóxicos e em altas concentrações. Logo, é necessário um tratamento

de efluentes adequado às normas ambientais, visando também a recuperação dos reagentes e metais.

Outro problema ambiental que envolve a extração de minérios que contêm sulfetos, submetidos aos processos hidrometalúrgicos, é a possibilidade de ocorrer a drenagem ácida de mina. Drenagem ácida de mina (*acid mine drainage* - AMD) também conhecida como drenagem ácida de rocha (*acid rock drainage* - ARD) resulta da oxidação natural de minerais que contêm enxofre, quando expostos à ação combinada da água e do oxigênio, em geral na presença de bactérias. Ambos os tipos de drenagem se caracterizam pela alta acidez e também alta concentração de metais como: Al, Fe, Cu, Zn, Mg, Mn e Ca, sulfato, arsenato, ácido sulfúrico, o qual é gerado pela oxidação da pirita (FeS_2) e da pirrotita ($\text{Fe}_{1-\text{XS}}$), dentre outros (FERNANDES et al., 2007).

Tanto na hidrometalurgia como na drenagem ácida os contaminantes gerados podem estar na forma de sólidos em suspensão, material coloidal ou como cátions, ânions ou moléculas neutras dissolvidas a partir do minério ou incorporadas pela adição de reagentes. Para remover tais contaminantes utiliza-se de operações como peneiramento (gradeamento), espessamento, filtração ou flotação, na presença ou não de agentes químicos, como por exemplo, agentes floculantes (compostos orgânicos), agentes coagulantes (íons inorgânicos com carga elevada), tensoativos e modificadores de pH, os quais podem auxiliar na separação sólido/líquido (FERNANDES et al., 2007).

A precipitação-sedimentação é o método mais empregado para remover as espécies dissolvidas. Porém, existem outras técnicas já consolidadas ou em testes, as quais também são eficientes no tratamento de efluentes aquosos, sendo essas: flotação não convencional, resinas poliméricas de troca iônica, compósitos, eletrólise, processos que envolvem membranas, fotólise, biorremediação e fitorremediação. Contudo, a adsorção merece destaque entre todas as técnicas de tratamento de efluentes, devido a seu custo relativamente baixo, eficiência, facilidade do processo e possibilidade de emprego de materiais de baixo custo e disponíveis no local como adsorventes (FERNANDES et al., 2007).

4.2 Tratamento de efluentes industriais por adsorção em sílica-gel e carvão ativado

As atividades industriais estão introduzindo cada vez mais metais pesados nas águas, sendo que esses metais são maioria dos despejos industriais em diferentes setores. Várias técnicas visando o tratamento de águas residuais estão sendo desenvolvidas com o intuito de purificar a água, bem como para recuperar os metais pesados contidos na mesma (ALVES, 2007).

Entre todas as técnicas de tratamento de efluentes a adsorção se destaca por apresentar baixa geração de resíduos e reutilização dos adsorventes empregados no processo (SPINELLI et al., 2005).

Como já discutido, o enriquecimento de um ou mais componentes em uma camada interfacial é caracterizado como adsorção. Conforme a natureza das forças envolvidas, podem-se observar dois tipos de adsorção, a física e a química. Assim, a adsorção ocorre quando o adsorbato se fixa a uma superfície do adsorvente.

A sílica-gel possui vários centros reativos, característica essa que possibilita a imobilização de um grande número de moléculas orgânicas. Dessa forma, a sílica apresenta boa capacidade de sorção para íons metálicos (OLIVEIRA, 2008).

A capacidade de adsorção química de metais tóxicos por suportes inorgânicos contendo sítios ativos apresenta considerável seletividade quanto ao metal que será adsorvido, isto está relacionado à moleza e dureza de ácidos e bases. No entanto, esta capacidade pode ser afetada por fatores como a força iônica e o pH do meio reacional (OLIVEIRA, 2008).

A modificação da superfície da sílica com moléculas contendo sítios ativos possibilita que haja interação com cátions dissolvidos em meio aquoso. Oliveira, 2008, realizou seus estudos com os cátions divalentes de cobre, cobalto e níquel. As matrizes apresentaram forte coloração quando em contato com soluções aquosas dos sais dessas espécies (nitratos de cobre, cobalto e

níquel), evidenciando a capacidade complexante das matrizes de sílica devido aos sítios ativos que possuem (OLIVEIRA, 2008).

No estudo, foram utilizadas também superfícies de sílica modificada em meio etanoico, as quais apresentaram maior capacidade de adsorção. Tal resultado pode ser explicado levando-se em consideração a diferença de polaridade dos solventes e as propriedades hidrofóbicas das duas superfícies. O etanol por ser menos polar, solvata menos que a água, permitindo maior interação dos íons metálicos com os ligantes da superfície. Além disso, o solvente mais polar interage com a superfície adsorvente bloqueando seus sítios ligantes, o que diminui o grau de adsorção dos íons metálicos pela superfície (OLIVEIRA, 2008).

Segundo as conclusões do pesquisador, em seu estudo da adsorção utilizando derivados de sílica-gel modificadas com aminas e glutaraldeído, as superfícies de sílica foram capazes de adsorver metais de transição, sendo que aquelas presentes em meio contendo etanol foram mais eficientes na adsorção, fato que o permitiu inferir que a sílica modificada pode ser empregada no tratamento de efluentes industriais.

Em seu trabalho YOUSSEF e colaboradores (2004), avaliaram as propriedades do carvão ativado para remover, através da adsorção, íons de cádmio. O carvão foi preparado a partir de espigas de milho e ativado com ácido sulfúrico concentrado ou cloreto de zinco. De acordo com seus resultados, YOUSSEF e colaboradores (2004), observaram que a ativação do carvão com cloreto de zinco apresentou área superficial na ordem 700-900 m²/g, enquanto que o carvão ativado com ácido sulfúrico apresentou área superficial na ordem de 200 m²/g. Entretanto, o carvão ativado com ácido sulfúrico apresentou maior concentração de carbono e do grupo funcional oxigênio, mostrando que a adsorção de Cd (II) depende mais da química da superfície dos carvões que da área superficial. Foi observado também que a adsorção dos íons de cádmio em carvão ativado é parcialmente controlada através da difusão nos poros do carvão e depende da concentração dos íons de metal (YOUSSEF et al, 2004).

A remoção de íons de metais pesados empregando carvão ativado também foi estudada por PUZIY e colaboradores, 2004. Em seu trabalho foi observado que a adsorção depende, em ordem de prioridade, do pH da solução e também da concentração de íons de metais pesados contidos na solução. Os autores concluíram que o modelo de complexação na superfície representou bem o sistema utilizado e que havia formação de apenas um complexo na superfície com composição ($\equiv \text{SOMe}^+$).

Já ALVES (2007), observou em seu estudo que, de forma geral, tanto para o cobre quanto para o chumbo, a adsorção aumentou com o aumento da concentração no efluente, independente do pH, o que pode ser explicado pela maior disponibilidade desses íons na solução, promovendo maior ocupação de toda a área superficial do carvão ativado. Observou-se também que para adsorção em pH inferior a 3, os íons metálicos ficam instáveis e não são bem adsorvidos, e portanto, não se recomenda realizar o processo em soluções com esses pHs (PUZIY et al, 2004). O processo de adsorção de cobre e chumbo foi favorecido na solução com pH entre 3 a 6. Para pH acima de 6, a literatura indica que o metal pode se separar da solução por adsorção, mas também por complexação. Assim, concluiu-se que o processo de adsorção como técnica de tratamento de efluentes se adequou na remoção de cobre e chumbo, apresentando eficiência superior a 90% (ALVES, 2007).

5. Conclusão

Diante o exposto, observa-se a importância da adsorção, sendo que a facilidade, solidez e baixo custo do processo, tornam-na amplamente empregada em diferentes indústrias. A adsorção é um processo singular no tratamento de efluentes industriais, pois gera baixa concentração de resíduos, recupera metais pesados facilmente, além de possibilitar a reutilização do adsorvente empregado. Conclui-se que na adsorção o diâmetro dos poros e propriedades químicas do carvão ativado são determinantes para seu bom desempenho como adsorvente. Já a sílica-gel também é um bom adsorvente, visto que possui vários centros reativos, possibilitando a imobilização de um grande número de moléculas orgânicas. Além desses, temperatura, pH, polaridade, solubilidade, área superficial e natureza do adsorvente também interferem no processo de adsorção e devem ser otimizados de forma a proporcionar melhor desempenho. Mais pesquisas são necessárias a fim de otimizar o processo de adsorção no tratamento de efluentes industriais, tornando sua aplicação mais difundida.

6. Referências Bibliográficas

ABNT - **Associação Brasileira de Normas Técnicas**. Critérios para lançamento de efluentes líquidos industriais no sistema coletor público de esgoto sanitário – Procedimento. Publicada em: 30/04/1987. Disponível em: <<http://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=005381>>. Acesso em 11 de novembro de 2014.

AIROLDI, C., FARIAS, R.F. **O uso de sílica-gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais**. Química Nova, 23(4), p. 496-503, 2000.

ALVES, A. C. M. **Avaliação do tratamento de efluentes líquidos contendo cobre e chumbo por adsorção em carvão ativado**. Maceió, 2007. Dissertação (mestrado em Engenharia Química: Recursos hídricos e Saneamento) - Universidade Federal de alagoas.

CONAB - **Companhia Nacional de Abastecimento**. Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar. v. 1 – Brasília: Conab, 2013- v. V. 1 - SAFRA 2014/15 N. 2 - Segundo Levantamento Agosto/2014. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/14_08_28_08_52_35_boletim_cana_portugues_-_2o_lev_-_2014-15.pdf>. Acesso em: 22 de outubro de 2014.

Conceitos e aplicações do carvão ativado. Revista e Portal meio Filtrante ano V- Edição nº 22 - Setembro/Outubro de 2006. Disponível em: <<http://www.meiofiltrante.com.br/materias.asp?id=254>>. Acesso em: 25 de novembro de 2014.

COULSON, J.M.; RICHARDSON, J. F. **Tecnologia Química**. 3a ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1982, v. 3, p 573 - 576, 606 - 610.

DABROWSKI, A. **Adsorption from theory to practice**. Advances in Colloid and Interface Science, 93, p. 135, 2001.

DEGENS, E. D. **In topics in current chemistry Inorganic Biochemistry**. Vol. 64, New York: Springer-Verlag, 1976.

FALONE, S. Z.; VIEIRA, E.M. **ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DO EXPLOSIVO TETRIL EM TURFA E EM ARGISSOLO VERMELHO AMARELO**. São Carlos, Abril, 2004. Artigo: Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422004000600002&script=sci_arttext>. Acesso em 18 de outubro de 2014.

FERNANDES, F. R. C.; SOUZA, V. L. E. S.; FREITAS, T. P. R. **Tendências tecnológicas Brasil 2015: Geociências e Tecnologia Mineral**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2007.

FIGUEIREDO, J.L., RIBEIRO, F.R. **Catálise heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 3 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. p. 744 - 756.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D.; *J. Chem. Soc.* **1960**, 3973.

GOMIDE, R. **Operações unitárias**: operações de transferência de massa. 1ª ed. São Paulo: Dag Gráfica e Editora Ltda., 1987 v. 4, p. 311 - 315.

GONZALEZ-SERRANO, E., CORDERO, T., RODRIGUEZ-MIRASOL, J., COTORUELO, L., RODRIGUEZ, J. J., **Removal of water pollutants with activated carbons prepared from H₃PO₄ activation of lignin from kraft black liquors**, Water Research 38, 3043–3050, 2004.

GUELF, L. R.; SCHEER, A. P.; **Estudo de Adsorção Para Purificação e Separação de Misturas na Indústria Petrolífera**. Curitiba, 2007, 44 f. Monografia (Graduação) - Programa Interdisciplinar em Engenharia de Petróleo e Gás Natural, Universidade Federal do Paraná.

GURGEL, L. V. A. **Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietilenotetramina: Preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb (II)**. Ouro Preto, 2007. 203 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Ouro Preto.

INGLEZAKIS, V. J.; POULOPOULOS, S. G. **Adsorption, Ion Exchange and Catalysis**. Elsevier Science and Technology, 2007.

IUPAC - **INTERNATIONAL UNION PURE APPLIED CHEMISTRY**. Handbook of chemistry and physics. Oxford: Pergamon, 1982, v. 54, p. 2201.

KNAEBEL, K. S.; Adsorption. *In*: ALBRIGHT, L.F. **Albright's Chemical Engineering Handbook**. Boca Raton: CRC Press, 2009, p. 1119-1172.

MORENO-PIRAJÁN, J.C., GÓMEZ-CRUZ, R., GARCÍA-CUELLO, V.S., GIRALDO, L., **Binary system Cu(II)/Pb(II) adsorption on activated carbon obtained by pyrolysis of cow bone study**, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 89, 122 - 128, 2010.

NASSAR, M.M., MAGDY, Y.H. **Removal of different basic dyes from aqueous Solutions by adsorption on palm-fruit bunch particles**. Chemical Engineering Journal, 66, p. 223-226, 1997.

OLIVEIRA, V. V. **Novos adsorventes derivados de sílica-gel modificada com aminas e glutaraldeído**. João Pessoa, Julho de 2008. Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN.

PENG, E. W.; FORD, H. C.; & FREEMAN, K. C. **The Globular Cluster System of NGC 5128 I. Survey and Catalogs.** Astrophysical Journal Supplement Series, 150, 367, 2004.

PUPIM, B. A. B.; SCHEER, A. P.; **Estudo de adsorção na separação de misturas envolvendo substâncias derivadas do petróleo,** Curitiba, Junho 2005. Monografia (iniciação científica) - Programa Interdisciplinar em Engenharia de Petróleo e Gás Natural, UFPR.

PUZIY, A. M.; PODDUBNAYA, O. I.; ZAITSEV, V. N.; KONOPLISTSKA, O. P. **Modeling of heavy metal ion binding by phosphoric acid activated carbon.** Applied Surface Science 221, p. 421-429, 2004.

RODRIGUES, G. Y. **Estudo da cinética e do equilíbrio da adsorção da cefamicina C em resina de troca iônica e simulação do processo contínuo.** São Carlos, 2011. Dissertação Mestrado - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, UFSC.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process.** United States of America: Wiley - Interscience Publication, 1984 p. 1 – 13, 221 – 270.

SADEGHBEIGI, R. **Fluid catalytic cracking handbook: design, operation and troubleshooting of FCC facilities.** 2^a ed. United States of America: GPP, 2000 p. 1-125.

SALAME, I.I., BAANDORZ, J.T. **Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons.** Journal of Colloids and Interface Science, 264, p. 307-312, 2003.

SCHEER, A. P. **Desenvolvimento de um sistema para simulação e otimização do processo de adsorção para avaliação da separação de misturas líquidas.** Campinas, 2002, p 1 - 64. Tese (doutorado) - Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP.

SENGUPTA, A. K., ZHU, Y., HAUZE, D. Metal (II) ion binding onto chelating exchange with nitrogen donor atoms: some new observations and related implication. ***Environmental Science and Technology***, v. 25, p. 481-488, 1991.

SMANIOTTO, A.; BATISTELLA, L.; PERUZZOLO, M.; DALLAGO, R. M; Couro residual como adsorvente para a remoção de corantes de efluentes têxteis. In.: Encontro Brasileiro de Adsorção, 6°, 2006, Maringá. **Anais do 6° Encontro Brasileiro de Adsorção**, agosto 2006 p. 21.

SOARES, D. A.; SEOLATTO, A. A. **Estudo da adsorção de níquel e zinco por meio de carvão de osso de boi**. Goiás, 2012. Iniciação Científica: Instituto de Química - Universidade Federal de Goiás.

SOTO, M. L., MOURE, A., DOMÍNGUEZ, H., PARAJO, J. C. **Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: A review**. Journal of Food Engineering, 105, p. 1–27, 2011.

SOUZA, N. K. **Adsorção de corantes catiônicos e aniônicos em solução aquosa usando novos materiais bi-funcionalizados a partir do bagaço de cana-de-açúcar**. Ouro Preto, 2013. Tese de mestrado: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental - Universidade Federal de Ouro Preto.

SPINELLI, V. A.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T.; KIMURA, I. Y. **Cinética e equilíbrio de adsorção dos oxiânions Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo sal de amônio quaternário de quitosana**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, São Carlos, Julho/Setembro, vol. 15, n. 3, p. 218-223, 2005.

YEO, T. H.; TAN, C. I. A.; ABDULLAH, W. M. O. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 16 (2012) 3355.

YOUSSEF, A. M.; EI-NABARAWY, T.; SAMRA, S. E. **Sorption properties of chemically-activated carbons: 1. Sorption of cadmium (II) ions**. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, V. 235, p. 153-163, 2004.