

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CAMPUS DE MARECHAL CÂNDIDO RONDON**

JÉSSICA MANFRIN

**DESENVOLVIMENTO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE TABACO VISANDO
REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS CONTAMINADAS POR METAIS TÓXICOS**

MARECHAL CÂNDIDO RONDON - PARANÁ

2019

JÉSSICA MANFRIN

**DESENVOLVIMENTO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE TABACO VISANDO
REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS CONTAMINADAS POR METAIS TÓXICOS**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Oeste do Paraná, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agronomia, para obtenção do título de mestre em agronomia.

Orientador: Professor Dr. Affonso Celso Gonçalves Jr.

Coorientadores: Dr. Daniel Schwantes

Dr. José Renato Stangarlin

MARECHAL CÂNDIDO RONDON - PARANÁ

2019

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA

Biblioteca Universitária da UNIOESTE – Universidade Estadual do Oeste do Paraná

Manfrin, Jéssica, 2019 –

Desenvolvimento de carvão ativado a partir de tabaco visando remediação de águas contaminadas por metais tóxicos / Jéssica Manfrin; orientador(a), Affonso Celso Gonçalves Jr.; coorientador(a), Daniel Schwantes, coorientador(a) II, José Renato Stangarlin, 2019.

209 f.

Dissertação (mestrado), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus Marechal Cândido Rondon, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Agronomia, 2019.

1. Ciências Ambientais. 2. Engenharia Ambiental. 3. Tecnologias Ambientais. 4. Desenvolvimento Sustentável. I. Gonçalves Jr., Affonso Celso. II. Schwantes, Daniel. III. Stangarlin, José Renato. IV. Título.



unioeste

Universidade Estadual do Oeste do Paraná

Campus de Marechal Cândido Rondon - CNPJ 78680337/0003-46

Rua Pernambuco, 1777 - Centro - Cx. P. 91 - <http://www.unioeste.br>

Fone: (45) 3284-7878 - Fax: (45) 3284-7879 - CEP 85960-000

Marechal Cândido Rondon - PR.

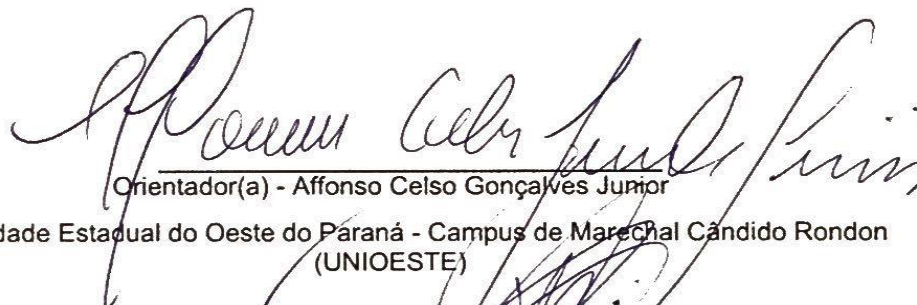


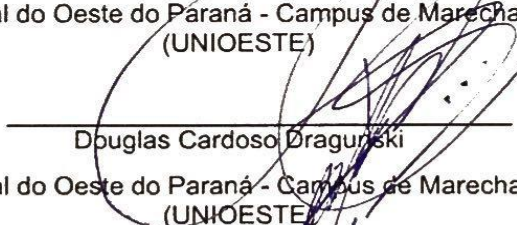
PARANÁ
GOVERNO DO ESTADO

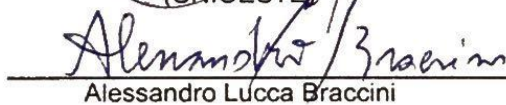
JÉSSICA MANFRIN

Desenvolvimento de carvão ativado a partir de tabaco visando remediação de águas contaminadas por metais tóxicos

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestra em Agronomia, área de concentração Produção Vegetal, linha de pesquisa Sistemas de Produção Vegetal Sustentáveis, APROVADO(A) pela seguinte banca examinadora:


Orientador(a) - Affonso Celso Gonçalves Junior
Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Marechal Cândido Rondon
(UNIOESTE)


Douglas Cardoso Dragunski
Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Marechal Cândido Rondon
(UNIOESTE)


Alessandro Lúcca Braccini

Universidade Estadual de Maringá (UEM)

Marechal Cândido Rondon, 22 de fevereiro de 2019

Aos meus queridos mãe e pai, Elenir e Dorli, e ao meu amado companheiro nessa vida, Paulo, pelo amor, carinho, compreensão, paciência, atenção e boas energias dedicadas a mim, sempre apoiando minhas decisões e escolhas, inspirando e motivando meus sonhos.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Elenir e Dorli, por todo suporte, amor, paciência, conselhos, orações, e por não medirem esforços em me auxiliar. Gratidão por serem por serem pilares sustentadores e motivadores da minha vida.

Ao meu companheiro de vida, Paulo, que de perto ou longe sempre motivou e acreditou no meu potencial, muitas vezes até mais do que eu mesma. Sou grata por todo amor, paciência, compreensão, cumplicidade e crescimento que me proporciona.

A toda minha grande família, pelos momentos de sorrisos e alegrias compartilhadas, pelos abraços trocados, por sempre estarem presentes nos meus dias de forma tão especial.

Aos amigos e amigas, de perto e de longe, que de uma forma ou outra sempre contribuíram positivamente na minha vida, com sorrisos, abraços e conversas leves e inspiradoras.

Ao meu orientador e amigo Dr. Affonso Celso Gonçalves Jr. pelo exemplo de organização, competência, pela disposição em orientar e fazer as coisas acontecerem e por compartilhar ensinamentos não só de cunho acadêmico, mas também pessoal.

Ao meu coorientador e amigo, Dr. Daniel Schwantes, por ter possibilitado minha participação no Grupo de Estudos em Solos e Meio Ambiente, por motivar a carreira acadêmica e, principalmente, pela disposição em auxiliar em todas as dúvidas e questionamentos.

Ao professor e amigo Dr. Marcelo Angelo Campagnolo, por todos os incentivos, conselhos e caronas durante esse período.

A todos os colegas e amigos do Grupo de Estudos em Solos e Meio Ambiente – Gesoma, em especial ao Juliano, Elio, Andréia, Gabriel e Ziemer por todos os auxílios colaborações, e por proporcionarem um ambiente de trabalho divertido.

A todos os funcionários da UNIOESTE que tive a oportunidade de encontrar e conversar durante este período, em especial ao Gilmar e ao Emerson que auxiliaram grandiosamente durante a realização deste trabalho com muita disposição.

Aos professores da banca examinadora, Dr. Alessandro Lucca Braccini e Dr. Douglas Cardoso Dragunski pela disposição em contribuir com este trabalho.

À CAPES pela concessão das bolsas de estudos, que possibilitou o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, campus Marechal Cândido Rondon e a todo o corpo docente que contribui para a minha formação ao logo do período do mestrado.

A todos aqueles que, de alguma maneira, contribuíram para minha formação.

Finalmente, gratidão a Deus, que à sua maneira esteve presente em todos os momentos vividos até aqui, por me oportunizar momentos tão grandiosos e construtivos e por permitir que tantas boas pessoas cruzassem o meu caminho.

*“Cada pessoa deve trabalhar para o seu aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo,
participar da responsabilidade coletiva por toda a humanidade.”*

Marie Curie

RESUMO

MANFRIN, Jéssica, Mestre em Agronomia, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Fevereiro – 2019. **Desenvolvimento de carvão ativado a partir de tabaco visando a remediação de águas contaminadas por metais tóxicos**. Orientador: Dr. Affonso Celso Gonçalves Jr. Coorientador: Dr. Daniel Schwantes; Dr. José Renato Stangarlin.

Os recursos hídricos são elementos fundamentais no desenvolvimento dos seres vivos e, quando contaminados, podem ocasionar problemas de proporções ambientais, econômicas e sociais. Inúmeras alternativas possibilitam a remediação desse compartimento ambiental, dentre elas destaca-se a adsorção, um processo economicamente viável e que apresenta elevada eficiência na remoção de metais. Um material com grande potencial poluidor e que atualmente não dispõe de destinação ambientalmente adequada, podendo ser transformado em adsorvente para descontaminação de recursos hídricos é o cigarro, produto originado de apreensões realizadas pela Polícia Federal em regiões fronteiriças. Uma alternativa que pode solucionar o problema de descarte desses resíduos e, posteriormente, sua aplicação de forma sustentável na remediação de águas contaminadas é a produção de adsorventes modificados (carvão ativado) utilizando como matéria prima o tabaco. Dessa forma, o presente trabalho objetiva transformar estes resíduos poluentes em adsorventes sustentáveis, na forma de carvão ativado, visando remediação de compartimentos hídricos contaminados por metais tóxicos (Cd e Pb). Para tal, foram desenvolvidos carvões sob diferentes métodos de ativação (térmica, física e química) e com diferentes agentes modificantes (NaOH, ZnCl₂, H₃PO₄ a 1 mol L⁻¹). Após o desenvolvimento dos carvões ativados, foi realizada a caracterização dos materiais por meio de composição química, ponto de carga zero (pH_{PCZ}), microscopia de varredura eletrônica (MEV), espectros de infravermelho (FT-IR), porosimetria e testes de adsorção, por meio de estudos de dose e pH, cinética, equilíbrio, termodinâmica e de dessorção. De acordo com a caracterização química dos materiais, observou-se que o material *in natura* apresenta concentrações de metais tóxicos que se mantiveram presentes nos carvões ativados. Ademais, as MEV's possibilitaram verificar que as diferentes ativações foram responsáveis por alterações nas formações estruturais nos materiais, sendo verificadas estruturas tubulares e esponjosas. Pelo FT-IR observa-se a presença de grupos hidroxila, fenólico, aromático e carboxílico nos materiais e do grupo carbonato apenas nos carvões ativados, conferindo

características favoráveis à adsorção. As soluções ativantes alteraram o ponto de carga zero dos adsorventes testados, sendo observados os seguintes valores: 5,40 para T *in natura*, 10,39 para CT Biochar, 11,11 para CT *in natura* + CO₂, 9,59 para CT H₃PO₄ + CO₂, 7,74 para CT ZnCl₂, 9,05 para CT ZnCl₂ + CO₂, 12,84 para CT NaOH e 10,86 para CT NaOH + CO₂. As condições ótimas de adsorção dos íons Cd²⁺ e Pb²⁺ foram: pH: 5,0; dose do adsorvente: 4 g L⁻¹ e tempo de equilíbrio médio entre adsorvente e adsorvato de 45 min. De maneira geral, os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips se ajustaram aos dados experimentais, sugerindo adsorção de metais em mono e multicamadas. O modelo de pseudo-segunda ordem sugeriu a predominância de quimiossorção nos materiais. A remoção dos contaminantes apresentou baixas taxas de dessorção, corroborando com os resultados de termodinâmica. Os materiais desenvolvidos possuem potencial para remediação de águas contaminadas com Cd e Pb superior ao material *in natura*, sendo o CT NaOH + CO₂ o material mais eficiente na remoção de Cd e o material CT ZnCl₂ + CO₂ o mais eficiente na remoção de Pb.

Palavras chave: Adsorção. Adsorventes alternativos. Descontaminação de recursos hídricos. Isotermas. Poluição hídrica. Sustentabilidade ambiental.

ABSTRACT

MANFRIN, Jéssica, Master in Agronomy, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, February - 2019. **Development of activated carbon from tobacco aiming remediation of contaminated water by toxic metals.** Advisor: Dr. Affonso Celso Gonçalves Jr. Co-Advisors: Dr. Daniel Schwantes; Dr. José Renato Stangarlin.

Water resources are fundamental elements in the development of living beings and when contaminated can cause problems of environmental, economic and social proportions. Numerous alternatives allow the remediation of this environmental compartment, among them the adsorption. It can be an economically feasible process and it presents high efficiency in the removal of metals. A material with great potential for pollution, which currently does not have an environmentally adequate destination, and can be transformed into adsorbent for decontamination of water resources is the cigarette that is a product originated from seizures carried out by the Federal Police in border regions. An alternative that can solve the problem of disposal of these wastes and subsequently its application in a sustainable way in the remediation of contaminated water is the production of modified adsorbents (activated carbon) using as precursor material the tobacco. Thus, the present work aims to transform these pollutant residues into sustainable adsorbents in the form of activated carbon aimed the remediation of water compartments contaminated by toxic metals (Cd and Pb). For this purpose, carbons were developed under different activation methods (thermal, physical and chemical) and with different modifying agents (NaOH, ZnCl₂, 1 mol L⁻¹ H₃PO₄). After the development of the activated carbons, the materials were characterized by chemical composition, zero load point (pH_{PCZ}), scanning electron microscopy (SEM), infrared spectra (FT-IR), porosimetry and adsorption tests by means of dose and pH studies, kinetics, equilibrium, thermodynamic and desorption. According to the chemical characterization of the materials, it was observed that the *in natura* material presents concentrations of toxic metals that remained present in the activated carbon. In addition, the SEMs allowed to verify that the different activations were responsible for changes in the structural formations in the materials, being verified tubular and spongy structures. By the FT-IR it is observed the presence of hydroxyl, phenolic, aromatic and carboxylic groups in the materials and carbonate group only in the activated carbon conferring characteristics favorable to the adsorption. The activating solutions changed the zero load point of the tested adsorbents being observed the follow values: 5.40 for T *in natura*, 10.39 for CT

Biochar, 11.11 for CT *in natura* + CO₂, 9.59 for CT H₃PO₄ + CO₂, 7.74 for CT ZnCl₂, 9.05 for CT ZnCl₂ + CO₂, 12.84 for CT NaOH and 10.86 for CT NaOH + CO₂. The optimal adsorption conditions of the Cd²⁺ and Pb²⁺ ions were: pH: 5.0; dose of the adsorbent: 4 g L⁻¹ and equilibration time of 45 min for all the adsorbents tested. In general, the Langmuir, Freundlich and Sips models fit the experimental data, suggesting adsorption in mono and multilayer. The pseudo-second order model suggested the predominance of chemisorption in the materials. The removal of the contaminants presented low desorption rates, corroborating with the results of thermodynamics. The materials developed have potential for remediation of water contaminated with Cd and Pb higher than *in natura* material.

Keywords: Adsorption. Alternate Adsorbents. Decontamination of water resources. Isotherms. Water pollution. Environmental sustainability.

LISTA DE SÍMBOLOS

A	velocidade de quimissorção inicial pelo modelo de Elovich
B	extensão de cobertura da superfície e energia de ativação pelo modelo de Elovich
b	forças de interação adsorvente-adsorvato pelo modelo de Langmuir
B_d	energia de adsorção pelo modelo de Dubinin-Radushkevich
	concentração no equilíbrio da solução
Cd	cádmio
$C_{eq (ads.)}$	concentração adsorvida no equilíbrio pelo adsorvente
$C_{eq (des.)}$	concentração de íons dessorvidos pelo adsorvente
C_i	efeito da espessura da camada limite pelo modelo de difusão intrapartícula
C_0	concentração inicial do íon em solução
D-R	Dubinin-Radushkevich
E	energia média de sorção pelo modelo de Dubinin-Radushkevich
EAA/chama	espectrometria de absorção atômica modalidade chama
et al	Abreviatura da expressão latina “et alia”, significando “entre outros”
FT-IR	espectros de infravermelho
IV	espectroscopia do infravermelho
K	Kelvin
K_d	coeficiente de distribuição termodinâmico
K_f	capacidade de adsorção pelo modelo de Freundlich
K_{id}	constante de difusão intrapartícula pelo modelo de difusão intrapartícula
kg	quilogramas
MEV	microscopia eletrônica de varredura
mg	miligramas
P.A.	para análise
Pb	Chumbo
pH	potencial hidrogênionico
pH_{PCZ}	ponto de carga zero

Q_d	capacidade máxima de adsorção pelo modelo de Dubinin-Radushkevich
Q_{eq}	quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente
$Q_{eq (exp.)}$	valor experimental da quantidade de íons adsorvidos no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente
$Q_{eq (calc.)}$	valor calculado da quantidade de íons adsorvidos no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente
Q_m	capacidade máxima de adsorção pelo modelo de Langmuir
Q_t	quantidade adsorvida no tempo t
R	constante universal dos gases
R^2	coeficiente de determinação
VMP's	valores máximos permitidos
ΔG	variação da energia livre de Gibbs
ΔH	variação da entalpia
ΔS	variação da entropia
ϵ	potencial de Polanyi
%	porcentagem
°C	unidade de temperatura: graus Celcius
*	significativo à 5 % de erro
**	significativo à 1 % de erro

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS

Figura 1 - Cronologia de eventos desde a emissão de contaminantes até os efeitos da contaminação sobre a biosfera.	7
Figura 2 - Diagrama de especiação do metal Cd em relação ao pH	9
Figura 3 - Diagrama de especiação do metal Pb em relação ao pH.	11
Figura 4 - Componentes do processo de adsorção.....	16
Figura 5 - Processo de fisissorção e quimissorção apresentados esquematicamente...	17
Figura 6 - Diferentes processos que conduzem a cinética de adsorção... ..	21
Figura 7 - Classificação das isotermas.....	26
Figura 8 - Processo de ativação química... ..	36
Figura 9 - Corte transversal em uma partícula de carvão comum e carvão ativado...	38
Figura 10 - Classificação do tamanho do poro segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC.....	38
Figura 11 - Grupos funcionais encontrados na superfície dos carvões.....	41
Figura 12 - A - Plantas de tabaco a campo. B – Flores das plantas de tabaco. C – Cápsula de sementes. D: Sementes de tabaco.....	44
Figura 13 - Regiões produtoras de tabaco no Brasil... ..	48

CAPÍTULO II - OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE TABACO COMERCIAL PARA REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS CONTAMINADAS COM CÁDMIO (Cd^{2+}) e CHUMBO (Pb^{2+}) UTILIZANDO DIFERENTES TÉCNICAS DE ATIVAÇÃO

Figura 1 - pH_{PCZ} para os adsorventes avaliados.	82
Figura 2 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para os diferentes estudados em aproximações de 40, 80, 100, 600, 1000, 2400 e 5000 vezes.	84
Figura 3 - Análise de espectro infravermelho de 4000 a 400 cm^{-1} para os adsorventes avaliados.....	88
Figura 4 - Superfícies de resposta para remoção de Cd^{2+} em função da dose adsorvente (Massas: 200 a 1400 mg ou 4 g L^{-1} a 28 g L^{-1}) e efeito do pH da solução contaminante, condições experimentais de 1,5 h, 200 rpm à 25 °C.....	92

Figura 5 - Superfícies de resposta para remoção de Pb^{2+} em função da dose adsorvente (Massas: 200 a 1400 mg ou 4 g L^{-1} a 28 g L^{-1}) e efeito do pH da solução contaminante, condições experimentais de 1,5 h, 200 rpm à $25\text{ }^{\circ}\text{C}$	94
Figura 6 - Porcentagem de remoção de Cd^{2+} e Pb^{2+} nos adsorventes estudados nas condições de massa variando de 200 a 1400 mg e pH igual a 5,0... ..	95

CAPÍTULO III - REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS CONTAMINADAS POR CÁDMIO UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO PROVENIENTE DE TABACO

Figura 1 - pH_{PCZ} determinados para os adsorventes CT <i>in natura</i> + CO_2 e CT NaOH + CO_2	123
Figura 2 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para os materiais CT <i>in natura</i> + CO_2 e CT NaOH + CO_2 em aproximações de 100, 1000 e 5000 vezes	124
Figura 3 - Análise de espectro infravermelho de 4000 a 400 nm^{-1} para os adsorventes CT <i>in natura</i> + CO_2 e CT NaOH + CO_2	125
Figura 4 - Superfícies de resposta para remoção de Cd em função da dose adsorvente (Massas: 200 a 1400 mg ou 4 g L^{-1} a 28 g L^{-1}) e efeito do pH da solução contaminante, condições experimentais de 1,5 h, 200 rpm à $25\text{ }^{\circ}\text{C}$	128
Figura 5 - Efeito do tempo de contato entre carvões ativados CT <i>in natura</i> + CO_2 e CT NaOH + CO_2 e solução contaminante de Cd^{2+}	129
Figura 6 - Efeito do tempo de contato pelo modelo cinético de difusão intrapartícula aos carvões ativados CT <i>in natura</i> + CO_2 (A) e CT NaOH + CO_2 (B) e solução contaminante de Cd^{2+}	132

CAPÍTULO IV – REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS CONTAMINADAS POR CHUMBO UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO PROVENIENTE DE TABACO

Figura 1 - pH_{PCZ} determinados para os adsorventes CT <i>Biochar</i> + CO_2 e CT $ZnCl_2$ + CO_2	159
Figura 2 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para os materiais CT <i>Biochar</i> e CT $ZnCl_2$ + CO_2 em aproximações de 100, 1000 e 5000 vezes.	160
Figura 3 - Análise de espectro infravermelho de 4000 a 400 cm^{-1} para os carvões ativados CT <i>Biochar</i> e CT $ZnCl_2$ + CO	161
Figura 4 - Superfícies de resposta para remoção de Pb^{2+} em função da dose adsorvente (Massas: 200 a 1400 mg ou 4 g L^{-1} a 28 g L^{-1}) e efeito do pH da solução contaminante, condições experimentais de 1,5 h, 200 rpm à $25\text{ }^{\circ}\text{C}$	165

Figura 5 - Efeito do tempo de contato entre carvões ativados CT *Biochar* e CT $ZnCl_2$ + CO_2 e solução contaminante de Pb^{2+} 166

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS

Tabela 1 - Valores máximos permitidos para os metais tóxicos cádmio e chumbo na Resolução CONAMA nº 357/2005 e 430/2011 e Portaria nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde.....	13
Tabela 2 - Vantagens e desvantagens de diferentes metodologias de tratamento para remediação de metais de águas residuárias.....	14
Tabela 3 - - Matriz do planejamento em delineamento composto central rotacional - DCCR (valores codificados e reais)..	20
Tabela 4 - Classificação das isotermas de adsorção e suas principais características	26
Tabela 5 - Materiais alternativos utilizados para produção de carvão ativado com diferentes modificações químicas e/ou físicas citadas pela bibliografia....	43
Tabela 6 - Maiores consumidores de cigarros ilegais no mundo com a quantidade de cigarros e a porcentagem de impostos sobre os cigarros em cada país.....	50

CAPÍTULO II - OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE TABACO COMERCIAL PARA REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS CONTAMINADAS COM CÁDMIO (Cd^{2+}) e CHUMBO (Pb^{2+}) UTILIZANDO DIFERENTES TÉCNICAS DE ATIVAÇÃO

Tabela 1 - Modelos matemáticos lineares utilizados para porosimetria... ..	77
Tabela 2 - Matriz do planejamento em delineamento composto central rotacional - DCCR com quadruplicata no ponto central. (Massas: 200 a 1400 mg ou 4 g L ⁻¹ a 28 g L ⁻¹).....	78
Tabela 3 - Modelos matemáticos lineares utilizados para testes de equilíbrio.....	80
Tabela 4 - Resultado do grau de carbonização dos materiais ativados termicamente, fisicamente e quimicamente tendo como material precursor o tabaco.....	80
Tabela 5 - Resultado da análise química realizada nos adsorventes avaliados.....	81
Tabela 6 - Principais bandas no espectro de infravermelhos na região entre 722 e 3382 cm.....	86
Tabela 7 - Caracterização da porosimetria dos adsorventes estudados (BET e BJH)	89
Tabela 8 - Análise de Variância (ANOVA) do modelo previsto para influência das doses de adsorvente e influência do pH da solução na remoção de Cd^{2+}	90

Tabela 9 - Análise de Variância (ANOVA) do modelo previsto para influência das doses de adsorvente e influência do pH da solução na remoção de Pb^{2+}	93
Tabela 10 - Parâmetros lineares de equilíbrio de adsorção para os modelos de Langmuir, Freundlich, D-R e Sips para remoção de Cd.....	96
Tabela 11 - Comparativo entre a capacidade de remoção de Cd^{2+} dos materiais desenvolvidos no presente estudo a outros materiais adsorventes.	97
Tabela 12 - Parâmetros lineares de equilíbrio de adsorção para os modelos de Langmuir, Freundlich, D-R e Sips para remoção de Pb^{2+}	100
Tabela 13 - Comparativo entre a capacidade de remoção de Pb^{2+} dos materiais desenvolvidos no presente estudo a outros materiais adsorventes	101

CAPÍTULO III - REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS CONTAMINADAS POR CÁDMIO UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO PROVENIENTE DE TABACO

Tabela 1 - Modelos matemáticos lineares utilizados para porosimetria.	116
Tabela 2 - Matriz do planejamento em delineamento composto central rotacional - DCCR com quadruplicata no ponto central. (Massas: 200 a 1400 mg ou 4 g L ⁻¹ a 28 g L ⁻¹).....	118
Tabela 3 - Modelos cinéticos de adsorção	119
Tabela 4 - Modelos matemáticos lineares utilizados para testes de equilíbrio.....	120
Tabela 5 - Parâmetros termodinâmicos utilizados para o mecanismo de adsorção.	121
Tabela 6 - Resultados das determinações químicas realizadas nos adsorventes CT <i>in natura</i> + CO ₂ (ativação física) e CT NaOH + CO ₂ (ativação química e física).	122
Tabela 7 - Caracterização da porosimetria dos adsorventes CT <i>in natura</i> + CO ₂ e CT NaOH + CO ₂	126
Tabela 8 - Análise de Variância (ANOVA) do modelo previsto para influência das doses de adsorvente e influência do pH da solução na remoção de Cd para os carvões ativados CT <i>in natura</i> + CO ₂ e CT NaOH + CO ₂	128
Tabela 9 - Parâmetros cinéticos para remoção de Cd^{2+} pelos carvões ativados CT <i>in natura</i> + CO ₂ e CT NaOH + CO ₂	130
Tabela 10 - - Resultados referentes a cinética de adsorção de Cd^{2+} linearizados pelo modelo de difusão intrapartícula pelos carvões ativados CT <i>in natura</i> + CO ₂ e CT NaOH + CO ₂	133

Tabela 11 - Parâmetros lineares de equilíbrio de adsorção para os modelos de Langmuir, Freundlich, D-R e Sips para remoção de Cd pelos carvões ativados CT <i>in natura</i> + CO ₂ e CT NaOH + CO ₂	134
Tabela 12 - Comparativo entre a capacidade de remoção de Cd dos materiais desenvolvidos no presente estudo a outros materiais adsorventes.	134
Tabela 13 - Parâmetros termodinâmicos para os carvões ativados CT <i>in natura</i> + CO ₂ e CT NaOH + CO ₂ na remoção de Cd ²⁺	136

CAPÍTULO IV – REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS CONTAMINADAS POR CHUMBO UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO PROVENIENTE DE TABACO

Tabela 1 - Modelos matemáticos lineares utilizados para porosimetria.	152
Tabela 2 - Matriz do planejamento em delineamento composto central rotacional - DCCR com quadruplicata no ponto central. (Massas: 200 a 1400 mg ou 4 g L ⁻¹ a 28 g L ⁻¹).....	153
Tabela 3 - Modelos cinéticos de adsorção.	155
Tabela 4 - Modelos matemáticos lineares utilizados para testes de equilíbrio.....	156
Tabela 5 - Parâmetros termodinâmicos utilizados para o mecanismo de adsorção... ..	157
Tabela 6 - Resultados das determinações químicas realizadas nos adsorventes CT Biochar (ativação térmica) e CT ZnCl ₂ + CO ₂ (ativação química e física).....	158
Tabela 7 - Caracterização da porosimetria dos adsorventes CT <i>Biochar</i> e CT ZnCl ₂ + CO ₂	162
Tabela 8 - Análise de Variância (ANOVA) do modelo previsto para influência das doses de adsorvente e influência do pH da solução na remoção de Pb ²⁺ pelos carvões ativados CT <i>Biochar</i> e CT ZnCl ₂ + CO ₂	164
Tabela 9 - Parâmetros cinéticos para remoção de Pb ²⁺ pelos carvões ativados CT <i>Biochar</i> + CO ₂ e CT ZnCl ₂ + CO ₂	167
Tabela 10- Resultados referentes a cinética de adsorção de Pb ²⁺ linearizados pelo modelo de difusão intrapartícula pelos carvões ativados CT <i>Biochar</i> e CT ZnCl ₂ + CO ₂	168
Tabela 11 - Parâmetros lineares de equilíbrio de adsorção para os modelos de Langmuir, Freundlich, D-R e Sips para remoção de Pb ²⁺	169
Tabela 12 - Comparativo entre a capacidade de remoção de Pb ²⁺ dos materiais desenvolvidos no presente estudo a outros materiais adsorventes.	169

Tabela 13 - Parâmetros termodinâmicos para os carvões ativados CT <i>Biochar</i> e CT ZnCl ₂ + CO ₂ na remoção de Pb ²⁺	170
---	-----

LISTA DE QUADROS**CAPÍTULO II - OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE TABACO COMERCIAL PARA REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS CONTAMINADAS COM CÁDMIO (Cd^{2+}) e CHUMBO (Pb^{2+}) UTILIZANDO DIFERENTES TÉCNICAS DE ATIVAÇÃO**

Quadro 1 - Descrição das siglas utilizadas para denominação dos carvões produzidos.

.....76

CAPÍTULO III - REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS CONTAMINADAS POR CÁDMIO UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO PROVENIENTE DE TABACO

Quadro 1 - Descrição das siglas utilizadas para denominação dos carvões produzidos

..... 116

CAPÍTULO IV – REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS CONTAMINADAS POR CHUMBO UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO PROVENIENTE DE TABACO

Quadro 1 -Descrição das siglas utilizadas para denominação dos carvões produzidos

..... 152

LISTA DE EQUAÇÕES

CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS

Equação 1 – Quantidade de íon adsorvido por g de adsorvente no equilíbrio	21
Equação 2 - Modelo cinético de pseudo-primeira ordem	22
Equação 3 - Modelo cinético de pseudo-segunda ordem	23
Equação 4 - Modelo cinético de Elovich	23
Equação 5 - Modelo cinético de Weber e Morris.....	24
Equação 6 – Capacidade de adsorção...	25
Equação 7 - Modelo matemático de Langmuir.....	27
Equação 8 - Parâmetro de equilíbrio de Langmuir.....	27
Equação 9 - Modelo matemático de Freundlich.....	28
Equação 10 - Modelo matemático de Dubinin-Radushkevich...	29
Equação 11 - Potencial de Polanyi.....	29
Equação 12 - Energia média de sorção...	29
Equação 13 - Modelo matemático de Sips.....	29
Equação 14 - Variação de energia livre de Gibbs...	31
Equação 15 - Variação de entalpia e entropia.....	31
Equação 16 – Porcentagem de eluição.....	32
Equação 17 – Grau de carbonização.....	35

CAPÍTULO II - OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE TABACO COMERCIAL PARA REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS CONTAMINADAS COM CÁDMIO (Cd^{2+}) e CHUMBO (Pb^{2+}) UTILIZANDO DIFERENTES TÉCNICAS DE ATIVAÇÃO

Equação 1 – Quantidade de íon adsorvido por g de adsorvente no equilíbrio...	79
Equação 2 – Porcentagem de remoção...	79

CAPÍTULO III - REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS CONTAMINADAS POR CÁDMIO UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO PROVENIENTE DE TABACO

Equação 1 – Quantidade de íon adsorvido por g de adsorvente no equilíbrio...	117
Equação 2 – Porcentagem de remoção...	118
Equação 3 – Porcentagem de eluição.....	121

**CAPÍTULO IV – REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS CONTAMINADAS POR CHUMBO
UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO PROVENIENTE DE TABACO**

Equação 1 – Quantidade de íon adsorvido por g de adsorvente no equilíbrio... ..	154
Equação 2 – Porcentagem de remoção.....	154
Equação 3 – Porcentagem de eluição.....	157

SUMÁRIO

CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS	1
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. POLUIÇÃO HÍDRICA	3
2.2. METAIS	5
2.2.1 Cádmio (Cd)	7
2.2.2 Chumbo (Pb)	9
2.3. LEGISLAÇÃO BRASILEIRA	11
2.4. REMEDIAÇÃO E DESCONTAMINAÇÃO DE RECURSOS HÍDRICOS ...	13
2.5. SORÇÃO	15
2.5.1. Processo de adsorção	15
2.5.2. Classificação do processo de adsorção	16
2.5.3. Fatores que influenciam o processo de adsorção	17
2.5.3.1. Propriedades do adsorvente	17
2.5.3.2. Propriedades do adsorvato	18
2.5.3.3. pH da solução de potencial de carga zero (PCZ)	18
2.5.3.4. Dose de material adsorvente.....	19
2.5.3.5. Estudos de dose ideal e efeito do pH	19
2.5.3.6. Tempo de contato entre adsorvente e adsorvato (Cinética de adsorção)	21
2.5.3.6.1. Modelo cinético de pseudo-primeira ordem	22
2.5.3.6.2. Modelo cinético de pseudo-segunda ordem	23
2.5.3.6.3. Modelo cinético de Elovich	23
2.5.3.6.4. Modelo cinético de Weber e Morris (Difusão Intrapartícula)	24
2.5.3.7. Isotermas de adsorção	24
2.5.3.7.1. Isotermas de Langmuir.....	27
2.5.3.7.2. Isotermas de Freundlich.....	28
2.5.3.7.3. Isotermas de Dubinin- Radushkevich (DR)	28
2.5.3.7.4. Isotermas de Sips	29
2.5.3.8. Termodinâmica de adsorção	30
2.5.3.9. Eluição em solução ácida.....	31
2.6. CARVÃO ATIVADO	32

2.6.1. Produção de carvão ativado	32
2.6.2. Matérias primas utilizadas na produção de carvão ativado...	33
2.6.3. Técnicas de ativação	33
2.6.3.1. Ativação térmica	34
2.6.3.2. Ativação física	34
2.6.3.3. Ativação química	35
2.6.4. Propriedades físicas e químicas dos carvões ativados	37
2.6.4.1. Porosidade	37
2.6.4.2. Distribuição do tamanho do poro.....	38
2.6.4.3. Propriedades químicas do carvão ativado.....	39
2.6.4.4. Modificações químicas na superfície dos carvões ativados	40
2.6.5. Uso de carvão ativado na remoção de contaminantes de águas	42
2.7. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE A CULTURA DO TABACO.....	43
2.7.1. A cultura do tabaco	43
2.7.2. Produção mundial de tabaco	46
2.7.3. Produção nacional de tabaco	48
2.7.4. Contrabando de tabaco	49
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	52
CAPÍTULO II - OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE TABACO COMERCIAL PARA REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS CONTAMINADAS COM CÁDMIO (Cd²⁺) e CHUMBO (Pb²⁺) UTILIZANDO DIFERENTES TÉCNICAS DE ATIVAÇÃO	71
RESUMO.....	71
ABSTRACT.....	73
1. INTRODUÇÃO.....	74
2. MATERIAL E MÉTODOS	75
2.1. OBTENÇÃO DO MATERIAL <i>IN NATURA</i> E DOS CARVÕES ATIVADOS	75
2.2. DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS ADSORVENTES MODIFICADOS	76
2.3. CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES MODIFICADOS.....	77
2.4. AMOSTRAS DE ÁGUA	77
2.5. ESTUDOS ENVOLVENDO A DOSE ADSORVENTE E O EFEITO DO pH NO MEIO	78

2.6.	ESTUDOS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	79
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	80
3.1.	GRAU DE CARBONIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	80
3.2.	DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS ADSORVENTES ..	81
3.3.	DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO (pHPCZ)	82
3.4.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	83
3.5.	ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DOS ADSORVENTES (FT-IR)	86
3.6.	POROSIMETRIA DOS ADSORVENTES (BET E BJH)	88
3.7.	DOSE ADSORVENTE E EFEITO DO pH.....	90
3.8.	EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO.....	96
4.	CONCLUSÕES	102
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103

CAPÍTULO III - REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS CONTAMINADAS POR CÁDMIO		
	UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO PROVENIENTE DE TABACO	109
	RESUMO.....	109
	ABSTRACT.....	111
1.	INTRODUÇÃO	113
2.	MATERIAL E MÉTODOS.....	115
2.1.	OBTENÇÃO, PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	115
2.2.	CONTAMINAÇÃO DE AMOSTRAS DE ÁGUA.....	116
2.3.	ESTUDOS SOBRE A DOSE DE ADSORVENTE E EFEITO DO pH	117
2.4.	ESTUDOS SOBRE A CINÉTICA DE ADSORÇÃO	118
2.5.	ESTUDOS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	119
2.6.	TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO	120
2.7.	ELUIÇÃO EM SOLUÇÃO ÁCIDA.....	121
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	121
3.1.	DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS ADSORVENTES	121
3.2.	DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO (pH _{pcz})	122
3.3.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	124
3.4.	ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DOS ADSORVENTES.....	124
3.5.	POROSIMETRIA DOS ADSORVENTES (BET E BJH)	126
3.6.	DOSE ADSORVENTE E EFEITO DO pH	127
3.7.	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	129

3.8. EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	133
3.9. TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO	135
3.10. POSSIBILIDADE DE REUSO DO ADSORVENTE	136
4. CONCLUSÕES	137
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	138

CAPÍTULO IV – REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS CONTAMINADAS POR CHUMBO UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO PROVENIENTE DE TABACO

RESUMO	145
ABSTRACT	147
1. INTRODUÇÃO	149
2. MATERIAL E MÉTODOS	151
2.1 OBTENÇÃO, PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	151
2.2 CONTAMINAÇÃO DE AMOSTRAS DE ÁGUA	152
2.3 DOSE DE ADSORVENTE E EFEITO DO pH	153
2.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	154
2.5 ESTUDOS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	155
2.6 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO	156
2.7 ELUIÇÃO EM SOLUÇÃO ÁCIDA	157
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	157
3.1. DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS ADSORVENTES .	157
3.2. DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO (pH _{pcz})	158
3.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	160
3.4. ESPECTROS DE INFRAVERMELHO (FT-IR)	161
3.5. POROSIMETRIA DOS ADSORVENTES (BET E BJH)	162
3.6. DOSE ADSORVENTE E EFEITO DO pH	163
3.7. CINÉTICA DE ADSORÇÃO	166
3.8. EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	168
3.9. TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO	170
3.10. POSSIBILIDADE DE REUSO DO ADSORVENTE	171
4. CONCLUSÕES	172
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	173

CAPÍTULO V – CONSIDERAÇÕES FINAIS

CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS

1. INTRODUÇÃO

A qualidade dos compartimentos ambientais tem sido altamente discutida ao redor do mundo na atualidade, principalmente em função da importância desses recursos na cadeia produtiva mundial e suas interferências e necessidades na manutenção da vida e saúde de todos os seres vivos.

Entre todos os recursos ambientais, os recursos hídricos são um dos que tem recebido considerável atenção, isso se deve ao fato da disponibilidade desses recursos na natureza, tendo em vista que, de toda água disponível no planeta Terra, apenas cerca de 0,3 % encontra-se armazenada em rios e lagos, sendo essas, as principais fontes desse recurso para o consumo humano (LORENSI et al., 2010).

A água apresenta elevada importância para a manutenção dos ecossistemas e aos seres vivos, entretanto, sua qualidade tem sido gradativamente comprometida pelas mais diversas atividades, entre elas destacam-se as atividades industriais e agrícolas, que são caracterizadas pela elevada produção de resíduos com concentrações de contaminantes e substâncias tóxicas (LÖBLER et al., 2013).

As atividades agrícolas, por exemplo, são responsáveis pelo lançamento de pesticidas e fertilizantes em corpos hídricos. Estes produtos são caracterizados por apresentarem elevadas concentrações de compostos tóxicos, de modo semelhante, às atividades industriais que, dependendo dos processos produtivos empregados, também são responsáveis pelo lançamento desses compostos (LIBÂNIO, 2016).

Dentre os contaminantes liberados por essas atividades, e que causam grandes impactos nos recursos hídricos, destacam-se os metais tóxicos, que têm a capacidade de migração entre os compartimentos ambientais e, conseqüentemente, a bioacumulação nos tecidos dos seres vivos, representando grande risco ambiental. Entre todos os metais tóxicos, alguns são responsáveis por maiores danos ao meio ambiente e aos seres humanos, podendo-se citar, entre eles, o cádmio (Cd) e chumbo (Pb), por possuírem elevada toxicidade (SOUZA, BACICURINSKI e DE FRANÇA, 2010).

Para que os recursos hídricos sejam utilizados nas mais diversas atividades e processos humanos, é necessário garantir que sua qualidade esteja assegurada; desta forma, alguns tratamentos são aplicados, dentre estes pode-se citar os tratamentos convencionais de tratamento, como coagulação, floculação, sedimentação e filtração (CRISAFULLY et al., 2008). Entretanto, essas tecnologias

nem sempre conseguem remover concentrações de metais tóxicos sem que haja grande investimento para tal.

Diante da elevada toxicidade dos metais pesados e das fontes potenciais de introdução destes elementos no meio ambiente, torna-se necessário o desenvolvimento de novas tecnologias que apresentem baixo custo e que possam ser aplicadas em larga escala para descontaminação dos compartimentos ambientais.

Um material que apresenta excelentes características como adsorvente, além de elevada eficiência na remoção de contaminantes das águas e que tem sido amplamente utilizado é o carvão ativado.

Este material pode ser produzido a partir de diferentes biomassas, entre elas aquelas consideradas danosas ao meio ambiente (SCHIMMEL et al., 2010). Nesse sentido, um material que apresenta inúmeros componentes tóxicos e em função disso elevada toxicidade é o tabaco oriundo de cigarros (SLAUGHTER et al., 2011).

Atualmente, o cigarro apreendido pela Polícia Federal em regiões de fronteira não apresenta destinação ambientalmente adequada ou reuso, fazendo com que grandes quantidades de resíduo sejam geradas, onerando custos aos cofres públicos.

A transformação de um resíduo tóxico, responsável por inúmeros problemas de contaminação ambiental, em função de seus componentes (ASHRAF, 2012), e que ainda apresenta custo zero para obtenção, haja vista que é um resíduo, em adsorventes modificados (carvão ativado) que visem a descontaminação de águas contaminadas pode ser uma alternativa ambientalmente e economicamente viável.

Nesse sentido, o presente trabalho busca elencar informações teóricas a respeito da cultura do tabaco e o contrabando de cigarros no Brasil e no mundo, desenvolver, caracterizar e testar a eficiência, por meio de estudos de adsorção (cinética, equilíbrio e termodinâmica) e dessorção, carvões ativados provenientes de tabaco oriundo de cigarros apreendidos em regiões fronteiriças brasileiras na remediação de recursos hídricos contaminados por cádmio e chumbo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Uma das maiores discussões da atualidade diz respeito a conservação dos recursos naturais, tendo em vista a sua importância no desenvolvimento econômico e social, e também a busca por alternativas tecnológicas que visem o desenvolvimento sustentável.

Nesse contexto, a preocupação relacionada à conservação de recursos naturais, principalmente no que tange aos recursos hídricos, tem evoluído em função da necessidade desses recursos no suprimento das necessidades básicas humanas e, também, à sua intensa utilização pelas mais diversas atividades, como por exemplo, as industriais e agrícolas (GRIGGS et al., 2013). Entretanto, é importante ressaltar que essas atividades são responsáveis pela poluição, contaminação e degradação de inúmeros recursos ambientais, inclusive, os hídricos (GODFRAY et al., 2010).

2.1 POLUIÇÃO HÍDRICA

De toda superfície do planeta Terra, cerca de 75 % de sua superfície é recoberta por recursos hídricos, contudo, apenas 2,5 % desse montante é constituído por água doce. Desse total, 68,9 % encontram-se armazenados em geleiras e calotas polares nas regiões dos polos, 29,9 % estão armazenadas em reservatórios subterrâneos, 0,9 % representam a umidade do solo, restando somente 0,3 % de água doce disponível em rios e lagos, sendo essa a principal fonte desse recurso para o consumo humano e, conseqüentemente, a realização e desenvolvimento das suas atividades (LIBÂNIO, 2016).

Segundo Tundisi et al. (2015), a qualidade dos recursos hídricos atrelada aos formatos de distribuição e as variações na sua quantidade são aspectos que, se não considerados, ameaçam a sobrevivência de todas as espécies no planeta, fazendo com que o desenvolvimento socioeconômico de todas as nações esteja fundamentado na disponibilidade de água com boa qualidade e na possibilidade de realizar sua conservação.

Nesse contexto, é importante considerar que todo o desenvolvimento social, econômico e demográfico de determinada região se relaciona intimamente com a demanda por água. Assim, é necessário que não apenas a quantidade, mas também a qualidade desse recurso seja aceitável e encontre-se dentro de padrões de qualidade; esses são fatores importantes na manutenção da vida e de todo

desenvolvimento de determinado local. Contudo, apesar da sua importância, sua qualidade tem se deteriorado constantemente (COSGROVE e RIJSBERMAN, 2014).

O crescimento das atividades socioeconômicas, aliadas ao crescimento demográfico, tem sido responsável por alterações significativas na qualidade dos recursos hídricos, além de serem estes os principais fatores responsáveis pela deterioração e elevação de consumo dos recursos naturais.

Entre as mais diversas atividades antrópicas que impactam negativamente os recursos hídricos, destacam-se as ligadas ao setor agropecuário e industrial, que, em virtude do inadequado manejo de contaminantes, atrelado a disposição indiscriminada de resíduos sólidos e líquidos, apresenta-se como um dos maiores problemas ambientais enfrentados nas últimas décadas, em função de gerar, principalmente, contaminantes com metais tóxicos (SOUZA, BACICURINSKI e DE FRANÇA, 2010; GONÇALVES Jr., SELZLEIN e NACKE, 2009).

Com olhares voltados ao âmbito nacional, observa-se que, no Brasil, a água é considerada um farto recurso, contudo, a abundância não é sinônimo de que toda a população tenha acesso à água de qualidade, pois em determinadas regiões ela é limitada a apenas suprir as necessidades básicas do ser humano (CARMO, DAGNINO e JOHANSEN, 2014).

O desenvolvimento não planejado resulta em uma contínua degradação dos recursos hídricos, em consequência de lançamento inadequado e indiscriminado de poluentes, efluentes domésticos e industriais, além de agrotóxicos utilizados em demasia na agricultura brasileira. Presume-se que no Brasil cerca de 70% dos corpos hídricos – rios, lagos e lagoas apresentam comprometimento da sua qualidade, em função de despejos ilegais de contaminantes (MARIANI, 2017).

Em virtude do apresentado, os recursos hídricos têm sido contaminados por diferentes fontes de poluição. Pode-se categorizar as fontes de poluição em duas: fontes pontuais e difusas. As fontes pontuais se caracterizam por lançarem a carga poluidora de forma pontual/concentrada em determinado local, como por exemplo, despejos de esgotos domésticos e industriais. Já as fontes difusas caracterizam-se por inserirem contaminantes nos corpos hídricos de forma dispersa, não sendo determinado um ponto específico de lançamento, como por exemplo, a lixiviação de ambientes urbanos e rurais (BRAGA, 2005).

Em ambas as classificações de poluição as contaminações podem ser orgânicas e inorgânicas, no caso dos efluentes domésticos, constituídos por

microrganismos e nutrientes, apresentam uma elevada carga orgânica contaminante, e os efluentes industriais têm suas características atreladas aos processos industriais aos quais estão inseridos, dessa forma, é necessário realizar de forma cuidadosa sua caracterização.

Para tais efluentes existem legislações que os regulamentam. No Brasil, as mais utilizadas são a Instrução normativa CONAMA nº 357/2005 e a Instrução normativa CONAMA nº 430/2011 (VON SPERLING, 1995; UMBUZEIRO, KUMMROW e REI, 2010; BRASIL, 2005; BRASIL, 2011a).

Como observado, existe legislação estabelecida para as fontes pontuais de poluição; entretanto, não há legislações no país que estabeleçam limites aos contaminantes oriundos de fontes difusas.

Em função dos poluentes oriundos de fontes difusas serem constituídos de metais tóxicos, agrotóxicos, dejetos de animais, nutrientes, sedimentos, resíduos sólidos, entre outros, essas fontes de poluição apresentam dificuldade na identificação, caracterização e quantificação, quando comparadas as fontes pontuais (BARBOSA et al., 2011; BRITTO et al., 2012).

2.2 METAIS

Entende-se que os metais são elementos químicos com alto potencial de poluição e que apresentam diversos efeitos nocivos aos ecossistemas, causando alterações físicas e químicas na água, provocando a deterioração da sua qualidade e, conseqüentemente, alterando o desenvolvimento da flora e fauna (LOUREIRO et al., 2012).

Os metais podem ser classificados em essenciais (Cu, Fe, Mn, Mg e Zn), benéficos (Na) e alguns como não essenciais ou tóxicos (As, Cd, Cr, Hg e Pb), os quais são prejudiciais aos seres vivos (GONÇALVES Jr., LUCHESE e LENZI, 2000, COSTA e OLIVI, 2008).

Os metais pesados – também denominados metais tóxicos ou não essenciais, são elementos químicos que possuem peso específico maior que 5 g cm^{-3} ou número atômico maior que 20. O termo “metais tóxicos” é utilizado para elementos químicos que contaminam o meio ambiente, provocando diversos danos ao ecossistema (TSUTIYA, 1999).

Considerando a poluição ambiental, os metais não essenciais ou tóxicos, quando introduzidos em corpos hídricos, apresentam um fenômeno denominado de

bioacumulação, que ocorre devido ao fato desses elementos não integrarem o ciclo metabólico dos organismos vivos, acarretando no seu acúmulo nos tecidos dos seres vivos que integram a cadeia alimentar do ecossistema (FERREIRA, HORTA e CUNHA, 2010; LI et al., 2013).

Como resultado do intemperismo de rochas, lixiviação e distribuição do material desagregado, por meio da ação de ventos e precipitação atmosférica, ocorre de forma natural a introdução de metais tóxicos na natureza, no entanto, em concentrações inferiores àquelas consideradas tóxicas para os organismos vivos (TSUTIYA, 1999; LOUREIRO et al., 2012).

Contudo, algumas atividades antrópicas são classificadas fontes de poluição difusa nos recursos hídricos e possuem elevado teor de contaminação por metais tóxicos. Dentre elas, pode-se destacar as atividades agrícola e de produção de animais. A primeira é caracterizada pelo alto índice de utilização de agrotóxicos – fertilizantes e pesticidas que são responsáveis pela introdução de inúmeros metais tóxicos ao meio ambiente, como, por exemplo, Cd, Cr e Pb. Já a produção de animais é considerada altamente poluente, pois gera elevadas quantidades de dejetos, que são ricos em Cu, As e Zn (VILCHES et al., 2011).

Os metais tóxicos introduzidos ao meio ambiente seguem uma cronologia de acontecimentos (Figura 1), que precedem a contaminação dos recursos ambientais. Tais eventos são importantes pois permitem a determinação dos níveis dos contaminantes no ambiente, quais os possíveis destinos da contaminação, o grau de periculosidade dos contaminantes, além de prognosticar os efeitos desses contaminantes no ambiente e favorecer o controle da sua emissão (COSTA e OLIVI, 2008).

As intervenções humanas têm sido as maiores responsáveis pelo estresse contínuo da natureza e, conseqüentemente, a causa de efeitos agudos e crônicos à qualidade dos ecossistemas.

Os despejos de efluentes contendo metais tóxicos em ambientes aquáticos podem promover alterações consideráveis aos parâmetros físicos, químicos e biológicos do corpo receptor, como também uma alteração no próprio metal. Dessa forma, podem ocorrer alterações do ambiente sobre o metal e o efeito do metal sobre o ambiente (SILVA, GALVÍNCIO e ALMEIDA., 2010).



Figura 1 – Cronologia de eventos desde a emissão de contaminantes até os efeitos da contaminação sobre a biosfera.

Fonte: COSTA e OLIVI, 2008, adaptado.

2.2.1. Cádmio (Cd)

O cádmio (Cd) possui número atômico 48 e massa atômica 112,411 g e, quando em temperatura ambiente (25°C), caracteriza-se por apresentar-se em estado sólido. O Cd ainda é caracterizado por pertencer ao grupo dos metais de coloração cinza prateada metálica e apresentar-se em diversos formatos (grânulo, folha, pó, entre outras).

É um metal tenro e sua produção é originada como subproduto de outros metais. Além disso, apresenta elevada toxicidade, sendo tóxico até mesmo em baixas doses de exposição, ocasionando efeitos crônicos no ambiente e na saúde (NORDIC COUNCIL OF MINISTERS, 2003a; FRIBERG, PISCATOR e NORDBERG, 2018).

O Cd pode ser liberado no meio ambiente de várias formas, entre elas, destacam-se as atividades naturais, como, por exemplo, atividades vulcânicas, intemperismo de rochas e processos erosivos. Contudo, geralmente quando encontrado de forma natural, está associado a sulfetos de minérios de Pb, Cr e Zn, e também por meio de atividades antrópicas, como, por exemplo, em atividades industriais (indústrias de galvanoplastia, pilhas, baterias e componentes eletrônicos)

atividades de mineração, combustão de combustíveis fósseis, incineração de resíduos sólidos urbanos, fabricação de fertilizantes fosfatados, entre outros.

Apesar de ser liberado, também, por fontes naturais, ele é introduzido aos diferentes compartimentos ambientais majoritariamente por meio de atividades antrópicas, gerando elevada contaminação (INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY, 1992; WHO, 2010; CETESB, 2012).

A produção mundial de Cd tem aumentado consideravelmente nos últimos anos e, no ano de 2015, estima-se que a produção primária deste metal foi de, aproximadamente, 23.200 toneladas. Destacam-se como principais produtores e consumidores a China, a Coreia do Sul e o Japão, países com elevada atividade de manufatura de baterias a base de Ni-Cd, e, conseqüentemente, elevados resíduos com a presença desse composto tóxico (TOLCIN, 2015).

De acordo com estudo realizado pelo *Nordic Council of Ministers* (2003a), a acumulação de Cd nos compartimentos ambientais tem sido estudada em diversos países, como, por exemplo, Holanda, Dinamarca e Suécia, em função de que nesses países têm-se notado elevados índices de contaminação por esse elemento.

Os resultados observados indicam que no solo e na água tem ocorrido a introdução do metal de forma excessiva por meio de atividade agrícola, geração elevada de dejetos de animais, além de despejos sem tratamento prévio de águas residuárias - industriais e domésticas. Este fato torna-se preocupante devido a capacidade de biodisponibilidade e tendência a bioacumulação do Cd.

Contudo, os problemas originados da exposição ao Cd não se restringem apenas a área ambiental e podem ser responsáveis por danos irreparáveis a saúde humana, podendo, também, levar a morte. Para os seres humanos, um dos principais riscos associados ao Cd é o consumo de água contaminada com este metal, seja *in natura* ou na utilização desta água na fabricação de bebidas e no preparo de alimentos. Este metal tóxico é altamente carcinogênico, podendo apresentar efeitos deletérios a saúde humana (BEDOUI et al., 2008).

Os problemas na saúde humana ocasionados pelo Cd variam de acordo com o tipo da intoxicação, por exemplo: intoxicação por meio de vias aéreas, ou seja, inalação da poeira de Cd pode ocasionar problemas no sistema respiratório e nos rins; intoxicação por meio de via oral, ou seja, ingestão de quantidade expressiva de Cd pode ocasionar danos aos rins e fígado, além de envenenamento imediato;

intoxicação por contato pode resultar em alterações genéticas (BERNARD e LAUWEYRS, 1986; NORDBERG, NOGAWA e NORDBERG, 2015).

Em função dos inúmeros efeitos danosos ao meio ambiente e ao ser humano, é necessária a utilização de técnicas de remediação deste contaminante dos diferentes compartimentos ambientais (AKPOR e MUCHIE, 2010). Entretanto, para realizar a remediação desse composto é importante que suas características sejam conhecidas, como, por exemplo, o pH da solução, pois este determinará a mobilidade e a solubilização deste elemento em diferentes condições (ZABOROWSKA, KUCHARSKI e WYSZKOWSKA, 2015).

A Figura 2 apresenta o diagrama de especiação da solubilidade do Cd em relação ao pH, onde observa-se que, para faixas de pH superiores à 9,0, ocorre a predominância de hidróxidos, enquanto que em faixas inferiores a esse valor ocorre predominância do cátion Cd^{2+} .

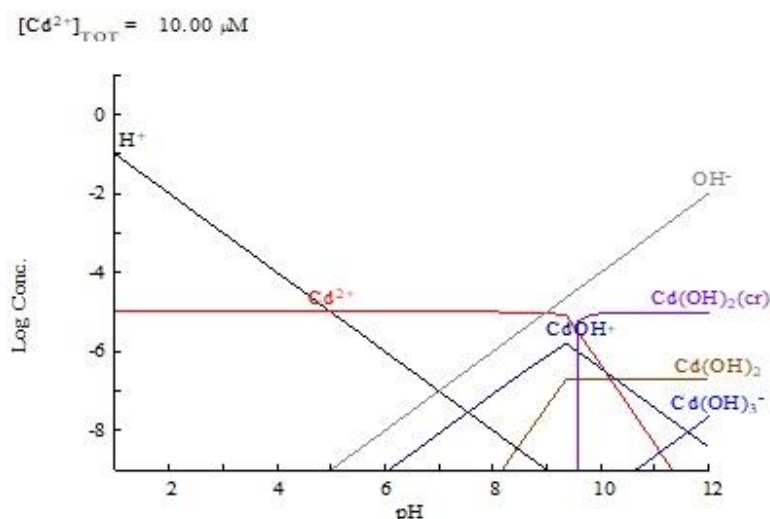


Figura 2 - Diagrama de especiação do metal Cd em relação ao pH.

Fonte: HYDRA-MEDUSA (2018).

2.2.2. Chumbo (Pb)

Em face da problemática dos metais pesados no meio ambiente, e conseqüentemente, seus efeitos deletérios na saúde humana, pode-se destacar o chumbo (Pb), outro elemento com elevada toxicidade.

O Pb possui número atômico 82 e massa atômica de 207,21 g e geralmente é encontrado na natureza em combinações com outros elementos em minérios como por exemplo, a galena, anglesita, vanadita, entre outros. Dessa forma, é considerado

como um elemento abundante na crosta terrestre (NORDIC COUNCIL OF MINISTERS, 2003b).

O Pb pode apresentar-se de forma natural, em virtude da geologia e mineralogia de determinado local, como também por meio de atividades antrópicas - sendo essa sua maior fonte de inserção ao meio. Por apresentar-se de forma natural e por ser elemento prioritário em diversos setores industriais, pode ser considerado um contaminante comum do ambiente.

Sua utilização relaciona-se intimamente a construção civil, indústrias de baterias, aparelhos de raio-x, além de ser um constituinte de ligas metálicas para a produção de soldas (CASAS e SORDO, 2006; WHO, 2010).

Segundo o *International Lead and Zinc Study Group* (2018), a produção e a utilização mundial de chumbo cresceram cerca de 2,4 vezes nos últimos 40 anos, atingindo, no ano de 2012, uma produção de 10.536 milhões de toneladas e utilização de 10.469 milhões de toneladas.

A demanda mundial por chumbo tem sido impulsionada principalmente pelo acelerado crescimento da indústria automotiva, da computação e das telecomunicações. Nesse sentido, países como a China, Estados Unidos e Índia representam, juntos, 63,5% de toda a utilização mundial.

A produção e uso em larga escala deste metal relacionam-se, também, a disposição inadequada do Pb no meio ambiente, por meio de diversas atividades antrópicas, desde a sua obtenção por meio da mineração (MECHI e SANCHES, 2010), bem como em outras atividades, como, por exemplo, em resíduos de atividades industriais (NASCIMENTO et al., 2010; VERSCHASIT, MEKSUMPUN e MEKSUMPUN, 2010) e atividades agrícolas (NACKE et al. 2013; BETEMPS, SANCHES FILHO e KERSTNER, 2014), ocasionando a contaminação dos diversos compartimentos ambientais.

Além de ser o responsável por impactos negativos aos compartimentos ambientais, o Pb é considerado altamente tóxico para os seres vivos e é classificado como o segundo mais perigoso elemento na lista de prioridade da Agência de Proteção Ambiental Americana, atrás somente do arsênio (As) (ATSDR, 2012).

Em função da sua elevada toxicidade o Pb é considerado bioacumulativo, ou seja, uma vez inserido em determinado organismo não há redução ou perda, fazendo com que o elemento participe dos ciclos da cadeia trófica (PERUGINI et al., 2011).

A exposição à contaminação por este elemento pode ocorrer de diversas formas, entre elas destaca-se a ingestão de produtos contaminados, como a água e alimentos.

Os danos ocasionados pela contaminação ao ser humano podem variar desde problemas gastrointestinais, até efeitos severos ao sistema neurológico. Além disso, a exposição a este contaminante pode ser responsável por problemas de desenvolvimento encefálico e problemas de aprendizado (FERRON et al., 2012).

Diante dos impactos danosos ao meio ambiente e seres vivos, originários da contaminação por Pb, o desenvolvimento de métodos de descontaminação dos recursos ambientais é fundamental (TAYLOR et al., 2016).

De modo semelhante ao Cd, é imprescindível que as características do Pb sejam conhecidas, entre elas destaca-se o pH da solução contaminada, pois este parâmetro determinará a mobilidade e a solubilização do elemento em diferentes condições (ZABOROWSKA, KUCHARSKI e WYSZKOWSKA, 2015).

Na Figura 3 observa-se o diagrama de especiação da solubilidade do Pb em relação ao pH, onde observa-se que para faixas de pH superiores à 6,0 ocorre a predominância de formas complexas de Pb.

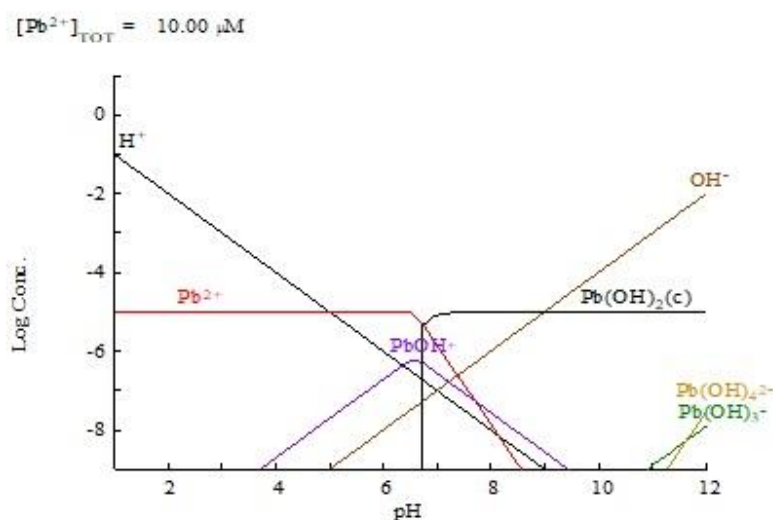


Figura 3 - Diagrama de especiação do metal Pb em relação ao pH.
Fonte: HYDRA-MEDUSA (2018).

2.3 LEGISLAÇÃO BRASILEIRA

No Brasil, a preocupação no gerenciamento dos recursos hídricos presentes no território nacional teve início na década de 1940, por meio do Decreto nº 24.643, de 10 de julho de 1934, que instituiu o Código das Águas. Contudo, tal decreto

objetivava, apenas, classificar as águas no formato de uso, classificando-os em uso público, comum e particular (BRASIL, 1934).

A partir da década de 1980 começaram a surgir novas legislações que objetivavam a padronização da qualidade da água, bem como o estabelecimento de diretrizes e enquadramentos (BRASIL, 2003).

No ano 2000, o Ministério da Saúde publicou a Portaria nº 1.469, que dispôs sobre a qualidade da água para o consumo humano (BRASIL, 2001). A partir desse documento, no ano de 2004, o mesmo órgão publicou a Portaria nº 518/2004, que estabeleceu os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para o consumo humano e seu padrão de potabilidade (BRASIL, 2004), que seria revogada e substituída integralmente no ano de 2011 por meio da Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Entretanto, a Portaria nº 2.914/2011 não alterou os valores máximos permitidos (VMP's) para os metais em estudo (BRASIL, 2011b).

Também em âmbito federal, no ano de 2005, a Resolução nº 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) revogou a Resolução nº 20 de 1986, que dispôs sobre a classificação dos corpos hídricos, bem como estabelecia diretrizes para seu enquadramento, condições e padrões de lançamento de efluentes (BRASIL, 1986), para dispor sobre a classificação dos corpos hídricos e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, além do estabelecimento de condições e padrões de lançamentos de efluentes (BRASIL, 2005).

No ano de 2011, o CONAMA publicou uma nova resolução, a Resolução nº 430/2011, visando alterar parcialmente a Resolução CONAMA nº 357/2005 (BRASIL, 2011a).

Todas as legislações apresentadas atribuem VMP's para a presença de diversas substâncias tóxicas nos recursos hídricos brasileiros, dentre elas os metais tóxicos. A Tabela 1 apresenta os VMP's para Cd e Pb estabelecidos na Resolução CONAMA nº 357/2005, Resolução CONAMA nº 430/2011 e Portaria nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde.

Ambas as legislações observadas visam garantir que a qualidade dos recursos hídricos brasileiros seja assegurada. Contudo, para tal, é necessário que metodologias de remediação e descontaminação de águas sejam desenvolvidas e que atendam às necessidades ambientais, econômicas e sociais, garantindo o desenvolvimento sustentável (SOUZA et al., 2014).

Tabela 1 - Valores máximos permitidos para os metais tóxicos cádmio e chumbo na Resolução CONAMA n° 357/2005 e 430/2011 e Portaria n° 2.914/2011 do Ministério da Saúde.

Metais tóxicos	CONAMA n° 357/2005	CONAMA n° 430/2011	Portaria n° 2.914/2011
	----- mg L ⁻¹ -----		
Cádmio	0,010	0,200	0,005
Chumbo	0,033	0,500	0,010

Fonte: BRASIL, 2005; BRASIL, 2011a; BRASIL, 2011b.

2.4 REMEDIAÇÃO E DESCONTAMINAÇÃO DE RECURSOS HÍDRICOS

Existem diversas técnicas e métodos, atualmente, que objetivam a remediação e descontaminação de recursos hídricos. Na sua maioria, esses métodos são considerados convencionais e englobam tratamentos de âmbito físico, químico e biológico, entre eles, pode-se citar: adsorção, biorremediação, coagulação e floculação, fitorremediação, oxidação ou redução, precipitação química, separação por membranas, tratamento eletroquímico, trocadores iônicos, entre outros (VON SPERLING, 2014; METCALF e EDDY, 2013).

Todas as técnicas de tratamento e remediação de recursos apresentam vantagens e desvantagens, como observa-se na Tabela 2. Contudo, a maioria dos tratamentos convencionais nem sempre são eficazes na remoção de pequenas concentrações de poluentes, como, por exemplo, os metais, sem que haja elevação nos custos do tratamento (OLLER, MALATO e SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011).

O desenvolvimento de novas técnicas analíticas nas últimas décadas tem permitido a detecção e a quantificação das mais diversas substâncias em concentrações baixíssimas. Em virtude disso, houve um aumento de substâncias identificadas em águas e a descoberta de diversos micropoluentes em ambientes aquáticos (WELLS et al., 2009).

Nesse sentido, uma das grandes desvantagens observadas nos tratamentos de remediação de poluentes é a remoção de contaminantes em pequenas concentrações, pois, mesmo em baixíssimas concentrações, esses contaminantes são responsáveis por impactar negativamente o meio ambiente e o ecossistema.

Tabela 2 - Vantagens e desvantagens de diferentes metodologias de tratamento para remediação de metais de águas residuárias.

Método de tratamento	Vantagens	Desvantagens	Referência
Sorção	<ul style="list-style-type: none"> • Aplicável em uma grande variedade de contaminantes; • Elevada capacidade de remoção; • Rápida remoção. 	<ul style="list-style-type: none"> • Elevado custo de produção do carvão ativado (principal fase sólida empregada); 	DEMIRBAS (2008); SCHWANTES et al. (2018).
Biorremediação	<ul style="list-style-type: none"> • Aplicável em uma grande variedade de contaminantes; • Aplicação <i>in situ</i> e <i>ex situ</i>; • Custo relativamente baixo; • Processo natural. 	<ul style="list-style-type: none"> • Dificuldade de aplicação em escala industrial; • Limitado a remediação de componentes que são biodegradáveis; • Necessidade de utilização de microrganismos metabolicamente adequados; • Processo lento. 	ERDOGAN e KARACA (2011); KUMAR et al. (2011).
Coagulação e Floculação	<ul style="list-style-type: none"> • Boa remoção de contaminantes. • Custo relativamente baixo; 	<ul style="list-style-type: none"> • Elevada produção de lodo; • Grandes plantas para o tratamento; • Necessidade de tratamentos posteriores. 	FU e WANG (2011); SIMATE et al. (2011); VERMA, DASH e BHUNIA (2012).
Filtração por membranas	<ul style="list-style-type: none"> • Adequa-se a pequenos espaços; • Boa remoção de contaminantes; • Fácil operação do sistema. 	<ul style="list-style-type: none"> • Elevado custo de aplicação e operação. • Há necessidade de tratamentos preliminares para remoção de sólidos suspensos. 	STRATHMANN, GIORNO e DRIOLI (2006); FU e WANG (2011); PADAKI et al. (2015).
Fitorremediação	<ul style="list-style-type: none"> • Aplicável em uma grande variedade de contaminantes; • Custo relativamente baixo; • Processo natural. 	<ul style="list-style-type: none"> • Dependente de condições ambientais adequadas; • Dificuldade de aplicação em escala industrial; • Necessidade de utilização de plantas metabolicamente adequadas aos diversos contaminantes; • Processo lento. 	SINGH, TIWARI e GUPTA (2012). FARRAJI et al. (2016).
Precipitação química	<ul style="list-style-type: none"> • Boa remoção de contaminantes; • Custo relativamente baixo; • Processo simples. 	<ul style="list-style-type: none"> • Elevada produção de lodo; • Grandes plantas para o tratamento; • Necessidade de tratamentos posteriores. 	FU e WANG (2011); FU et al. (2012).
Troca iônica	<ul style="list-style-type: none"> • Boa remoção de contaminantes; • Processo rápido. 	<ul style="list-style-type: none"> • Elevado custo; • Necessidade de condições ideais para a remoção; • Pouca aplicabilidade em escala industrial. 	FU e WANG (2011); STRATHMANN, GRABOWSKI e EIGENBERGER (2013).

2.5 SORÇÃO

Na busca por alternativas que atendam às necessidades de remediação de baixas concentrações de poluentes em soluções, o processo de sorção é uma das alternativas que existem para a remoção de concentrações em quantidades traço de metais tóxicos em solução. A sorção tem sido objeto de interesse de cientistas desde o início do século, e, desde então, apresenta importância tecnológica e aplicações práticas em âmbito industrial e ambiental, tornando-se uma ferramenta útil em vários setores (GUSMÃO et al., 2012).

2.5.1 Processo de adsorção

De acordo com Rouquerol et al. (2014), o processo de adsorção pode ser compreendido como o acúmulo de substâncias (presentes em um líquido ou gás) em uma determinada interface sobre uma superfície sólida.

Dessa forma, a adsorção pode ser definida como uma operação de transferência de massa, onde componentes de uma fase fluida são transferidos para a superfície de um sólido com características adsorptivas, podendo, dessa forma, reter uma ou mais espécies de moléculas ou íons presentes na solução (VON GEMMINGEN, 2003; NASCIMENTO et al., 2014).

A substância que se acumula na superfície do material é denominada adsorvato ou adsorbato, e a superfície sólida onde ocorrerá o acúmulo do material é denominada adsorvente ou adsorbente (RUTHVEN, 1984).

O processo de adsorção em um sistema sólido-líquido, geralmente, é composto por quatro etapas, sendo elas: (a) transporte do adsorvato presente na fase aquosa para o filme que envolve a partícula do adsorvente; (b) transporte do adsorvato através do filme até a superfície do adsorvente; (c) transferência do adsorvato da superfície para o interior das partículas do adsorvente; (d) retenção dos íons nos sítios ativos do material adsorvente (MONTANHER, OLIVEIRA e ROLLEMBERG, 2005; NASCIMENTO et al., 2014). Dessa forma, a Figura 4 apresenta todos os componentes envolvidos no processo de adsorção.

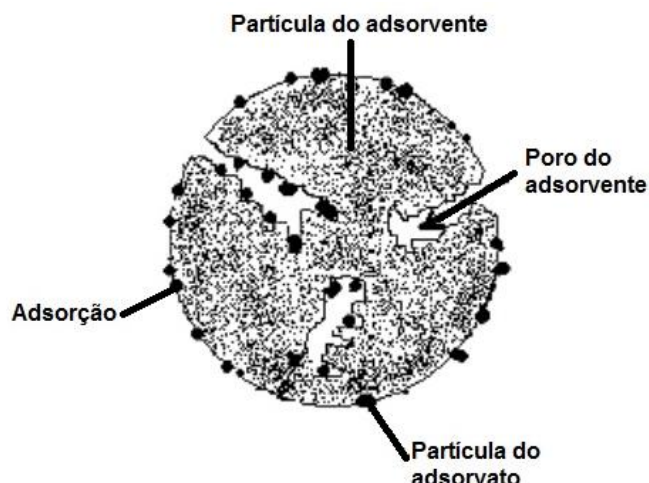


Figura 4 - Componentes do processo de adsorção.

Fonte: MONTANHER, OLIVEIRA e ROLLEMBERG (2005), adaptado.

2.5.2 Classificação do processo de adsorção

O processo adsorptivo pode ser classificado quanto a sua intensidade em dois formatos, sendo eles, adsorção química, também denominada quimissorção, e adsorção física, também denominada fisissorção. Ambos os processos dependerão da natureza das forças superficiais presentes no adsorvente (ROUQUEROL et al., 2014).

No caso da ocorrência de fisissorção, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente envolve uma relação considerada relativamente fraca, que pode ser atribuída e explicada por meio das forças de Van der Waals, consideradas similares às forças de coesão molecular. Além disso, a adsorção física é considerada inespecífica, pois ela ocorre em toda a superfície adsorvente. Ademais, esse mecanismo de adsorção é, em geral, rápido e reversível, em função das forças de atração intermoleculares fracas entre adsorvato e adsorvente (COSTANZO, SILVESTRELLI e ANCILOTTO, 2012; NASCIMENTO et al., 2014).

Diferentemente, a quimissorção envolve a troca ou partilha de elétrons entre a superfície do adsorvente e as moléculas do adsorvato, gerando uma reação química e, conseqüentemente, uma nova ligação química, e, por esse motivo, a quimissorção é considerada mais forte que a fisissorção.

A adsorção química é considerada altamente específica e nem todas as superfícies sólidas adsorptivas possuem sítios ativos com capacidade de adsorver quimicamente o adsorvato, somente as substâncias de adsorvato capazes de se ligar ao sítio ativo. Ambos os processos são apresentados esquematicamente na Figura 5.

(COSTANZO, SILVESTRELLI e ANCILOTTO, 2012; NASCIMENTO et al., 2014; ROUQUEROL et al., 2014).

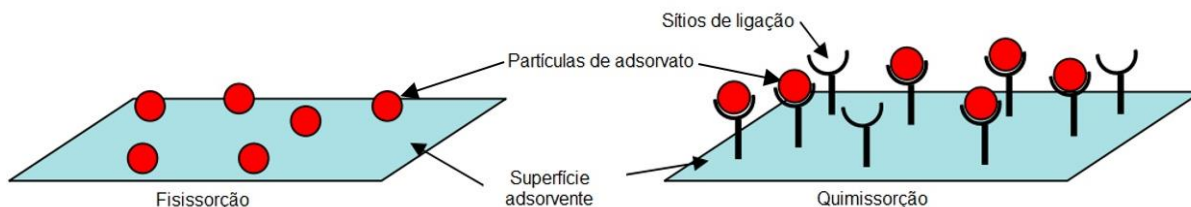


Figura 5 - Processo de fisissorção e quimissorção apresentados esquematicamente.

Fonte: BERGER e BHOWN (2011), adaptado.

Na perspectiva termodinâmica, a energia envolvida na fisissorção encontra-se, na maioria dos casos, abaixo de 10 kcal mol^{-1} , ou seja, da ordem de condensação e/ou vaporização, já na quimissorção a energia envolvida no processo encontra-se acima de 20 kcal mol^{-1} , ou seja, da ordem do calor de reação (NASCIMENTO et al., 2014).

Apesar de os conceitos de quimissorção e fisissorção serem distintos, os dois mecanismos de adsorção não são completamente independentes, existindo uma certa dificuldade de diferenciação entre eles, pois ambos os processos podem ocorrer simultaneamente e, também, pode ocorrer a existência de situações intermediárias (BERGER e BHOWN, 2011).

2.5.3. Fatores que influenciam o processo de adsorção

O processo de adsorção na remediação de contaminantes presentes em soluções aquosas é influenciado por uma gama de fatores, que devem ser observados a fim de obter resultados satisfatórios ao final do processo.

Para tal, características como propriedades do adsorvente e adsorvato, pH da solução, quantidade de adsorvente e adsorvato, tempo de contato entre adsorvente e adsorvato, temperatura do sistema, entre outras, devem ser consideradas (WITEK-KROWIAK, SZAFRAN e MODELSKI, 2011; FOO e HAMEED, 2012).

2.5.3.1. Propriedades do adsorvente

Uma das principais características que deve ser observada no adsorvente são suas propriedades físicas e químicas, pois este pode ser um fator determinante no processo adsorptivo.

A capacidade e a taxa de adsorção dependerão de características como: área superficial específica, porosidade, volume de poros, distribuição e tamanho dos poros, identificação dos grupos funcionais presentes na superfície do material adsorvente e, também, do material precursor (DOMINGUES et al., 2007).

2.5.3.2. Propriedades do adsorvato

As características do adsorvato também são importantes no processo adsorptivo, por isso devem ser consideradas. Dentre elas, destaca-se o tamanho do elemento, pois este fator influenciará no transporte intraparticular (DOMINGUES et al., 2007).

Outro fator que deve ser considerado é a eletronegatividade, pois quanto maior a eletronegatividade maior será a interação ao processo adsorptivo. Nesse sentido, compostos com raio iônico menor tendem a ter maior acessibilidade à superfície e aos poros do adsorvente (SRIVASTAVA, MALL e MISHRA, 2008).

A polaridade do adsorvato é outra característica de forte influência, pois uma espécie polar terá maior afinidade para o adsorvente (DOMINGUES et al., 2007). Os grupos polares (aminas, carboxílicos, hidroxilas, etc) são comuns em materiais com características lignocelulósicos, e, nesse aspecto, tais grupos funcionais apresentam afinidade por metais. Dessa forma, propiciam uma maior interação entre os íons metálicos e a superfície do adsorvente (NGAH e HANAFIAH, 2008).

2.5.3.3. pH da solução e potencial de carga zero (P_{CZ})

O pH da solução influenciará na adsorção e é considerado um dos fatores de maior importância na adsorção de íons metálicos, pois interferirá na especiação dos íons em solução, podendo ser responsável por reações redox e de precipitação que são fenômenos fortemente influenciados por esse parâmetro e, conseqüentemente, influenciam a disponibilidade de íons para adsorção (SHENG et al., 2011). Além disso, o pH influencia diretamente nos sítios ativos do material adsorvente (WANG et al., 2013).

A intensidade dos efeitos ocasionados pelo pH no mecanismo de adsorção irá variar de acordo com o adsorvente, pois as cargas presentes na superfície do adsorvente dependerão da composição do material e das características da superfície (NASCIMENTO et al., 2014).

Um dos parâmetros que possibilita o entendimento das características da superfície do material adsorvente é o ponto de carga zero (pH_{pcz}). Este parâmetro indicará a tendência de uma superfície se tornar carregada positiva ou negativamente em função do pH, e é entendido como o ponto em que o balanço entre as cargas positivas e negativas na superfície do material adsorvente é nulo (MIMURA et al., 2010).

Nesse aspecto, para valores de pH inferiores ao pH_{pcz} determinado, observa-se que a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions será favorecida. Contrariamente, para valores de pH superiores ao pH_{pcz}, observa-se que a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions será favorecida (MCCAFFERTY, 2010; RODRÍGUEZ et al., 2010).

2.5.3.4. Dose de material adsorvente

A quantidade de adsorvente é um fator bastante importante no processo adsorptivo, pois influencia diretamente a capacidade de adsorção de um material adsorvente.

Como o processo adsorptivo é dependente do número de sítios ativos, Ahalya, Suriyanarayanan e Ranjithkumar (2014) observam que, quanto maior a quantidade de adsorvente disponível, maior será a quantidade de substâncias adsorvidas em função da presença de um elevado número de sítios ativos.

Entretanto, podem ocorrer situações em que a quantidade de íons a serem adsorvidos é menor do que a quantidade de sítios ativos disponíveis. Dessa forma, nem todos os sítios ativos serão efetivamente utilizados no processo adsorptivo. Outra situação que pode ocorrer no processo de adsorção diz respeito a elevada dose de material adsorvente, possibilitando a formação de agregados; conseqüentemente, diminuindo a área superficial do adsorvente e o número de sítios ativos (COELHO et al., 2014)

2.5.3.5. Estudos de dose ideal e efeito do pH

Além das condições de pH da solução e dose do adsorvente já mencionadas, uma das condições primárias e fundamentais para condução dos estudos de adsorção, trata-se da avaliação da interação entre as massas de adsorvente e pH das soluções contaminantes.

Nesse sentido, uma das formas mais eficientes de realizar os testes são os estudos de multivariáveis, tendo em vista que estudos univariáveis não seriam capazes de determinar as interações necessárias (SCHWANTES, 2016).

Na busca por um modelo experimental que atenda às necessidades citadas, o Delineamento Central de Composto Rotacional (DCCR) é um modelo estatístico que permite determinar a influência de cada uma das variáveis e a possível interação entre elas, gerando um modelo matemático empírico, quadrático, com validade na faixa testada experimentalmente (BARROS, BRUNS e SCARMINIO, 2010).

Pode ser observado na Tabela 3 um esquema experimental, onde são avaliadas as massas de adsorvente no intervalo de 250 a 1250 mg, enquanto que o pH é avaliado dentro do intervalo de 3,00 a 7,00. A Tabela 3 também apresenta a matriz do planejamento DCCR, apresentando os valores codificados e reais das variáveis massa de adsorvente e pH da solução, para cada configuração massa (mg) versus pH testado.

Tabela 3 - Matriz do planejamento em delineamento composto central rotacional - DCCR (valores codificados e reais).

Ensaio	X ₁	Massa (mg)	X ₂	pH
1	-1,00	396,39	-1,00	3,60
2	1,00	1103,61	-1,00	3,60
3	-1,00	396,39	1,00	6,40
4	1,00	1103,61	1,00	6,40
5	0,00	750,00	0,00	5,00
6	-1,41	250,00	0,00	5,00
7	0,00	750,00	1,41	7,00
8	1,41	1250,00	0,00	5,00
9	0,00	750,00	-1,41	3,00
10	0,00	750,00	0,00	5,00
11	0,00	750,00	0,00	5,00
12	0,00	750,00	0,00	5,00

Nota: X1: codificação para a variável massa; X2: codificação para a variável pH.

De forma experimental, cada um dos ensaios apresentados na Tabela 3 corresponde a um reator (erlenmeyer de 125 mL), contendo a respectiva massa e 50 mL da solução contaminante em pH determinado para o ensaio.

Após determinado tempo de contato entre adsorvente e adsorvato, sob condições controladas de temperatura e de agitação, determina-se os teores do contaminante remanescentes na solução e faz-se o cálculo da quantidade adsorvida, conforme apresentado na Equação 1.

$$q = \frac{(C_o - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

Equação 1 – Na qual, q é a capacidade de adsorção (mg g^{-1}); C_o é a concentração inicial do adsorvato (mg L^{-1}); C_e representa a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}); V é o volume da solução em L; e m é a massa do adsorvente em g.

A partir dos resultados obtidos nos testes anteriores são realizadas tabulações e avaliações, por meio de análise multivariada, com auxílio de programas estatísticos, originando dados com confiabilidade estatística e precisa interpretação dos resultados.

2.5.3.6. Tempo de contato entre adsorvente e adsorvato (Cinética de adsorção)

O tempo de contato entre adsorvente e adsorvato, também denominado de cinética de adsorção, pode ser explicado como a taxa de remoção do adsorvato na fase líquida, em relação ao tempo. Dessa forma, envolve a transferência de massa de um ou mais componentes contidos na fase líquida para o interior da partícula de adsorvente. Nesse contexto, a cinética de adsorção pode ser conduzida por meio de diferentes processos (VIDAL et al., 2014) (Figura 6), sendo eles:

- Etapa A: transferência de massa externa que corresponde a transferência de moléculas da fase fluida para a superfície externa da partícula adsorvente, por meio de uma camada de fluido que envolve a partícula;
- Etapa B: difusão no poro, ocasionada pela difusão das moléculas do adsorvato para o interior dos poros do adsorvente;
- Etapa C: difusão na superfície, que corresponde a difusão das moléculas do adsorvato na superfície interna dos poros do adsorvente.

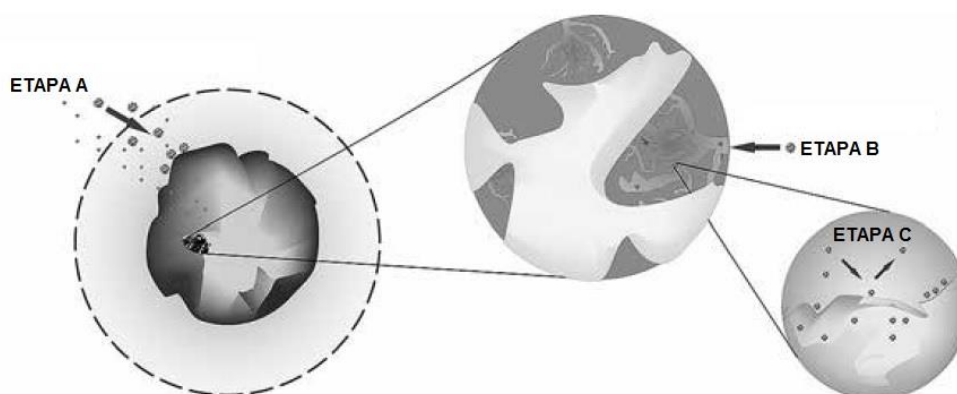


Figura 6 – Diferentes processos que conduzem a cinética de adsorção.
Fonte: VIDAL et al. (2014), adaptado.

Este processo é dependente das características físicas e químicas do adsorvato, do adsorvente e do sistema experimental, entre elas destacam-se: concentração do adsorvato, pH, tamanho dos poros do adsorvente, temperatura e tipo do adsorvato.

O processo de adsorção ocorre após uma série de etapas que acontecem em diferentes velocidades, e em sistemas de batelada, a agitação torna o processo de transferência dos íons metálicos da fase aquosa para o filme que envolve a partícula do adsorvente insignificante para a velocidade do processo. Conseqüentemente, as etapas de transferência de massa externa, difusão no poro e difusão na superfície do poro são consideradas as principais etapas da velocidade pelo processo adsorvativo (OLIVEIRA, MONTANHER e ROLLEMBERG, 2011).

Para verificação do mecanismo cinético que atua e controla o processo adsorvativo podem ser utilizados diversos modelos matemáticos, dentre os quais pode-se citar os modelos de: pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e Weber e Morris, também denominado de Difusão Intrapartícula.

Tais modelos auxiliam no entendimento do mecanismo de adsorção predominante, podendo ser identificadas adsorção de natureza física, química, difusão intrapartícula, entre outros (VIDAL et al., 2014).

2.5.3.6.1. Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

A primeira equação formulada para descrever a adsorção em sistemas sólido-líquido baseada na capacidade de adsorção do sólido foi a equação cinética de Lagergren, desenvolvida em 1898, também denominada de pseudo-primeira ordem (HO e MCKAY, 2004), a qual é apresentada a seguir (Equação 2).

$$\log (Q_{eq} - Q_t) = \log Q_{eq} - \left(\frac{K_1}{2,303} \right) \times t \quad (2)$$

Equação 2 - Na qual, Q_{eq} (mg g^{-1}) e Q_t (mg g^{-1}) são as quantidades de adsorvato retidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente, e K_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem.

O modelo matemático de pseudo-primeira ordem considera que a velocidade de ocupação dos sítios ativos é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis no material adsorvente e a aplicabilidade do modelo é observada, quando é obtida

uma reta do gráfico de $\log (Q_{eq} - Q_t)$, em função de t (HO e MCKAY, 2004; AKSU, 2001, AKSU, 2005; HERVÉS et al., 2012).

2.5.3.6.2. Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

O modelo cinético de pseudos-segunda ordem (Equação 3) baseia-se no pressuposto de que a etapa determinante da velocidade envolve o mecanismo de interação entre o adsorvente e o adsorvato. Logo, o processo dependerá das interações físicas e químicas entre os compostos presentes na superfície do adsorvente e o sorvato. Dessa forma, ocorrerá a participação de forças de valência ou troca de elétrons entre o adsorvente e adsorvato (HO e MCKAY, 1999; MIMURA et al., 2010).

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_{eq}} + \frac{1}{Q_{eq}} \times t \quad (3)$$

Equação 3 - Na qual, K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (HO e MCKAY, 1999).

2.5.3.6.3. Modelo cinético de Elovich

Outro modelo cinético citado nos estudos de adsorção é o modelo de Elovich (Equação 4). A equação de Elovich foi proposta em 1934 por Roginsky e Zeldovich, e inicialmente desenvolvida objetivando o estudo cinético de adsorção química de determinado gás na superfície de um material sólido (HO e MCKAY, 2004). Contudo, esse modelo cinético tem sido aplicado com sucesso no processo de adsorção de diferentes espécies químicas em fase líquida (NASCIMENTO et al., 2014).

$$Q_{eq} = A + B \text{Int} \quad (4)$$

Equação 4 - no qual, A e B são constantes, sendo A correspondente a velocidade de quimissorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$) e B indica o número de sítios adequados para a adsorção, o que está relacionado com a extensão de cobertura da superfície e a energia de ativação da quimissorção (g mg^{-1}) (WITEK-KROWIAK, SZAFRAN e MODELSKI, 2011).

A equação de Elovich é uma das mais utilizadas para descrever os processos cinéticos de quimissorção em superfícies sólidas, além de ser aplicada para avaliação de processos de sorção e dessorção (INYANG, ONWAWOMA e BAE, 2016). Dessa forma, quando não ocorre dessorção dos produtos no material, é verificado um decréscimo na velocidade com o tempo, em função do aumento da cobertura da superfície (TSENG, WU e JUANG, 2003).

2.5.3.6.4. Modelo cinético de Weber e Morris (Difusão Intrapartícula)

O modelo cinético de Weber e Morris, também conhecido por modelo cinético de difusão intrapartícula, apresentado na equação 5 (WEBER e MORRIS, 1963), assume que se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorvato irá variar com a raiz quadrada do tempo.

Esse modelo cinético também evidencia que a difusão do filme líquido que cerca o adsorvente é desprezível, sendo a difusão intrapartícula a única taxa que controla as etapas do processo adsorptivo. Entretanto, esse modelo não leva em consideração importantes parâmetros, como por exemplo, a porosidade do material e o raio da partícula (NASCIMENTO et al., 2014).

$$q_t = K_d \times t^{0,5} + C \quad (5)$$

Equação 5 - Na qual, K_d é a constante de difusão intrapartícula ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) e C sugere a espessura do efeito da camada limite (mg g^{-1}).

O processo envolve vários segmentos de retas, onde cada equação da reta corresponde a uma etapa do processo de adsorção. O equilíbrio será alcançado quando q (mg g^{-1}) (quantidade adsorvida) não passa por alterações ao longo do tempo e se observa uma linha horizontal.

Em função de apresentar multilinearidade, o primeiro segmento de reta sugere que a adsorção é de superfície externa ou, também, fase de adsorção espontânea. A segunda fase é denominada adsorção gradual, onde a difusão intrapartícula é limitada, e a terceira fase é denominada fase de equilíbrio final. Nesta fase, a difusão intrapartícula começa a reduzir a velocidade, em função da baixa concentração de soluto na solução, e, também, em função da menor quantidade de sítios disponíveis para a adsorção (TOOR e JIN, 2012; NASCIMENTO et al., 2014).

2.5.3.7. Isotermas de adsorção

Um dos principais requisitos para a obtenção de informações sobre estudos envolvendo adsorção, diz respeito ao equilíbrio de adsorção. Neste cenário, quando determinada quantidade de adsorvente entra em contato com um determinado volume de um líquido contendo um soluto que seja adsorvível (adsorvato), o processo adsorptivo ocorrerá até que o equilíbrio seja alcançado, ou seja, segundo Melo et al. (2014), quando o adsorvato é submetido ao contato com o adsorvente, as moléculas

ou íons tenderão a fluir do meio líquido para a superfície do adsorvente, até que a concentração do soluto no meio aquoso permaneça constante. Nesse instante, o sistema atinge seu equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente pode ser determinada.

O processo de adsorção pode ser descrito por meio de vários modelos de isotermas, que são fundamentais para descrever como se dá a interação entre o adsorvato e o adsorvente, de forma que, compreendendo a natureza da interação, seja possível realizar o melhor uso do adsorvente (DEBRASSI, LARGURA e RODRIGUES, 2011).

A obtenção de uma isoterma de adsorção se dá por meio da adição de uma determinada massa de adsorvente em um determinado volume, em uma série de soluções com concentrações iniciais diferentes e conhecidas.

Após o estabelecimento do equilíbrio, determina-se a concentração final do soluto na solução em equilíbrio e, conseqüentemente, a capacidade de adsorção do equilíbrio, obtendo-se, assim, um gráfico de q (capacidade de adsorção) versus C_e (concentração de adsorvato no equilíbrio) (MELO et al., 2014). Os valores de q podem ser obtidos a partir da Equação 6.

$$q = \frac{(C_o - C_e) \times V}{m} \quad (6)$$

Equação 6 - Na qual, q é a capacidade de adsorção (mg g^{-1}); C_o é a concentração inicial do adsorvato (mg L^{-1}); C_e representa a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}); V é o volume da solução em L; e m é a massa do adsorvente em g.

Após as determinações da capacidade adsortiva e da concentração final do adsorvato na solução é possível construir um gráfico dos valores de q (eixo vertical) versus C_e (eixo horizontal), originando um gráfico de isoterma de adsorção.

As isotermas podem, ainda, ser definidas como diagramas que evidenciam a variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente ou concentração da fase líquida, em determinada temperatura (MELO et al., 2014). As principais características dos tipos de isotermas, segundo Giles (1960), são apresentadas na Figura 7.

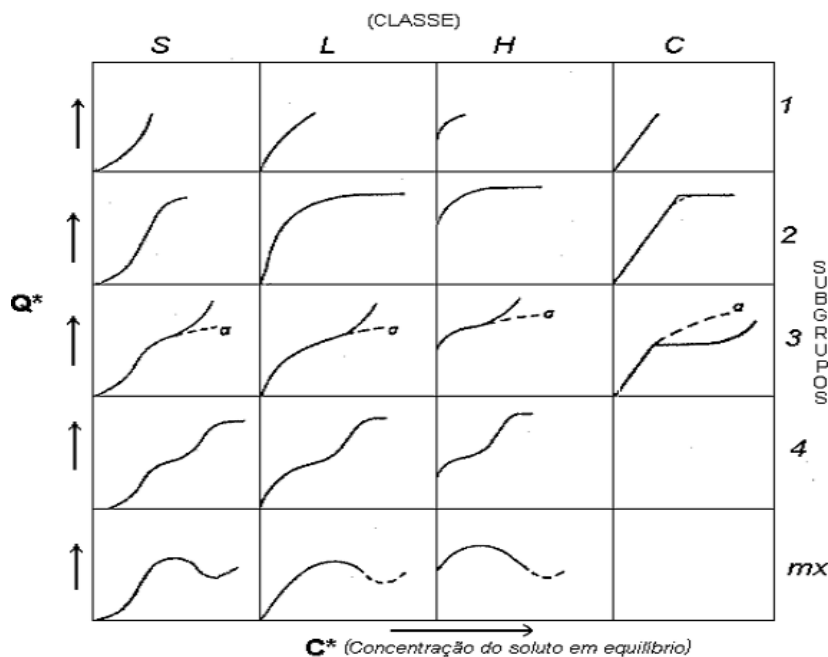


Figura 7 - Classificação das isotermas.
Fonte: GILES (1960).

A Tabela 4 apresenta a classificação das isotermas de adsorção de acordo com suas principais características observando os tipos de isotermas.

Tabela 4 - Classificação das isotermas de adsorção e suas principais características.

Tipo de isoterma	Características
S (Sigmoidal)	Uma curvatura voltada para cima, aparentando um ponto de inflexão por existir competição dos íons do solvente ou outros íons pelo sítio do sólido adsorvente tornando-as mais fracas que as interações adsorvato-adsorvato e solvente-adsorvente.
L (Langmuir)	Tendem inicialmente curvar para baixo devido a diminuição da disponibilidade dos sítios ativos. Elas mostram a dificuldade de preencher sítios vagos e a fraca interação entre os íons do solvente e os sítios do adsorvente, são o tipo mais comum e sua característica é adsorção em monocamadas.
H (High affinity)	A parte inicial da isoterma é vertical e aparecem quando o soluto apresenta alta interação pelo adsorvente, ela representa adsorções extremamente fortes em faixas de baixas concentrações, a quantidade adsorvida inicial é alta alcançando o equilíbrio logo em seguida, sendo completamente adsorvido pelo sítio.
C (Constant Partition)	Possuem um início linear, o que é comum em adsorvente microporoso, caracterizando uma partição entre soluto e a superfície do adsorvente estável e indicando que o número de sítios ativos é constante.

Fonte: GILES (1960).

As isotermas são descritas por equações empíricas, com suas constantes determinadas de forma experimental. O método para a determinação das constantes dos modelos é a transformação da equação que descreve o equilíbrio de uma equação linear, comumente usada para determinar os parâmetros do modelo (WITEK-KROWIAK, SZAFRAN e MODELSKI, 2011).

A interpretação das isotermas também se dá por meio de modelos matemáticos. Entre os diversos modelos existentes, alguns são considerados os mais usuais utilizados pela bibliografia, sendo eles: Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich e Sips (GONÇALVES Jr. et al., 2016; SCHWANTES et al., 2018).

2.5.3.7.1. Isotermas de Langmuir

O modelo matemático de Langmuir compreende uma equação amplamente utilizada para descrever o comportamento do adsorvato no equilíbrio para os mais diversos sistemas (LIU, 2006).

O modelo de Langmuir foi proposto em 1918, sendo esta a primeira isoterma a assumir a ocorrência da formação de uma monocamada de adsorvato sobre o adsorvente. Este modelo considera a superfície do adsorvente sendo homogênea e com sítios idênticos de energia (GONÇALVES Jr., SELZLEIN e NACKE, 2009).

O modelo matemático de Langmuir (LANGMUIR, 1918) é expresso em sua forma linear pela Equação 7 (NJOKU et al., 2011).

$$\frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = \frac{1}{Q_m b} + \frac{C_{eq}}{Q_m} \quad (7)$$

Equação 7 - Na qual, C_{eq} é a concentração do íon em equilíbrio na solução ($mg L^{-1}$), Q_{eq} a quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa adsorvente ($mg g^{-1}$), Q_m a capacidade máxima de adsorção ($mg g^{-1}$) e b ou K_L é a constante relacionada com as forças de interação adsorvente-adsorvato ($L mg^{-1}$).

O comportamento favorável ou não da isoterma de adsorção pode ser interpretado pela constante denominada parâmetro de equilíbrio (R_L). Caso o valor de R_L localizar-se entre 0 e 1, o processo de adsorção é favorável (HALL et al., 1966), calculada pela Equação 8.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (8)$$

Equação 8 - Na qual, C_0 é a concentração inicial de maior valor ($mg L^{-1}$) e b a constante de Langmuir.

2.5.3.7.2. Isotermas de Freundlich

O modelo matemático proposto por Freundlich é considerado um dos primeiros que equaciona a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução de forma empírica.

Dessa forma, compreende uma equação empírica que considera a existência de uma estrutura de adsorção em multicamadas, a qual não prevê saturação da superfície e considera a superfície do adsorvente heterogênea, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios adsorptivos, os quais possuem diferentes energias adsorptivas (MONTANHER, OLIVEIRA e ROLLEMBERG, 2005; MELO et al., 2014).

O modelo matemático de Freundlich (FREUNDLICH, 1906), apresentado na Equação 9, como já citado, descreve uma adsorção em multicamadas, considerando sítios de ligação com interações diferentes para o adsorvato, assumindo que os sítios de ligação mais fortes são ocupados primeiramente, e que a força de ligação é inversamente proporcional ao seu grau de ocupação. Em função disso, o equilíbrio ocorrerá em superfícies heterogêneas (WAN NGAH e HANAFIAH, 2008; WITEK-KROWIAK, SZAFRAN e MODELSKI, 2011).

$$\log Q_{eq} = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (9)$$

Equação 9 - Na qual: K_f representa a capacidade de adsorção (mg g^{-1}), n indica a intensidade de adsorção e está relacionado à heterogeneidade da superfície do adsorvente, e C_{eq} é a concentração do íon em equilíbrio na solução (mg L^{-1}).

2.5.3.7.3. Isotermas de Dubinin-Radushkevich (DR)

O modelo matemático de Dubinin-Radushkevich (DUBININ e RADUSHKEVICH, 1947), apresentado na Equação 10, é mais amplo que o modelo de Langmuir, porém, não assume uma superfície homogênea ou uma constante de potencial de adsorção (NJOKU et al., 2011).

Este modelo descreve de forma bastante satisfatória estudos de equilíbrio em fase gasosa sobre adsorventes sólidos, entretanto, em sistemas de fase líquida, este modelo é utilizado para determinar a energia média de sorção (E) (Equação 12) (FAROOQ et al., 2011), identificando se os processos adsorptivos são químicos (quimissorção) ou físicos (fisissorção).

$$\ln Q_{eq} = \ln Q_d - B_d \varepsilon^2 \quad (10)$$

Equação 10 - No qual: Q_{eq} é a quantidade do íon adsorvida por unidade de massa do adsorvente (mol g^{-1}), Q_d é a capacidade de adsorção (mol L^{-1}), B_d é um coeficiente relacionado à energia de sorção ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$) e ' ε ' é o Potencial de Polanyi (Equação 11)

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_{eq}) \quad (11)$$

Equação 11 - no qual: R é a constante universal dos gases ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), T é a temperatura (K) e C_{eq} é concentração de equilíbrio na fase líquida (mol L^{-1}) (NJOKU et al., 2011).

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2B_d}} \quad (12)$$

Equação 12 - na qual: E é a energia de sorção, B_d é um coeficiente relacionado à energia de sorção ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$).

A energia média de adsorção (kJ mol^{-1}) é a energia livre envolvida na transferência de 1 mol de soluto da solução para a superfície do adsorvente.

Nesse sentido, se o processo de adsorção é de natureza física (fisissorção), a média de energia é de 1 a 8 kJ mol^{-1} , e se o processo de adsorção for de natureza química (quimissorção), a energia é maior do que 8 kJ mol^{-1} (FÁVERE, RIELLA e ROSA, 2010; FAROOQ et al., 2011).

2.5.3.7.4. Isotermas de Sips

O modelo matemático de Sips (SIPS, 1948), apresentado na Equação 13, pode ser explicado como a combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich, e é também conhecido como modelo Langmuir-Freundlich.

$$\ln\left(\frac{Q_{eq}}{Q_{max} - Q_{eq}}\right) = \frac{1}{n} \ln C_{eq} + \frac{1}{n} \ln K_L \quad (13)$$

Equação 13 - No qual: Q_{eq} é a quantidade do íon adsorvida por unidade de massa do adsorvente (mol g^{-1}), Q_{max} é a capacidade máxima de adsorção (Langmuir) (mg g^{-1}), n relaciona-se a heterogeneidade do material adsorvente (Freundlich), e K_L é a constante relacionada as forças de interação entre adsorvente e adsorvato.

O modelo de Sips, considera que, quando em baixas concentrações de adsorvato, o comportamento de adsorção observado será em multicamadas

(Freundlich), já em concentrações elevadas, será observada a adsorção em monocamadas. Logo, seguindo o modelo de Langmuir, em função da existência de um ponto de saturação. Ademais, a constante “n” indicará a heterogeneidade do sistema. Se os valores de “n” forem inferiores a 1, observa-se que o sistema é homogêneo, logo, ocorre indicação de favorabilidade ao modelo de Langmuir. Contrariamente, se os valores de “n” forem superiores a 1, observa-se heterogeneidade no sistema, ou seja, indicação de favorabilidade a formação de multicamadas (Freundlich) (DEBRASSI, LARGURA e RODRIGUES, 2011).

2.5.3.8. Termodinâmica de adsorção

Um dos parâmetros que também deve ser estudado no processo adsorptivo, afim de garantir a eficiência do processo e o aproveitamento da máxima capacidade adsorptiva, é a termodinâmica de adsorção.

A termodinâmica de adsorção relaciona-se à temperatura em que o processo adsorptivo ocorre, pois, este fator está intimamente ligado a transformações, físicas e químicas no processo, e, conseqüentemente, associada a variações energéticas.

Forças atrativas atuam no processo adsorptivo, permitindo que ocorra o recobrimento de uma determinada superfície sólida por determinadas espécies, sempre havendo liberação de energia (LIMA et al., 2014).

Para avaliação e determinação da atuação da temperatura no processo, alguns parâmetros termodinâmicos são evidenciados, pois permitem determinar se o processo é espontâneo, ou não, se é determinado por contribuições entálpicas ou entrópicas, estimam a capacidade de adsorção do adsorvente em temperaturas específicas, indicam se a natureza do processo é física ou química, além de permitir o entendimento sobre a mecânica do processo (LIMA et al., 2014, ROUQUEROL et al., 2014).

Neste cenário, a variação de energia livre de Gibbs (ΔG) (Equação 14) relaciona-se a espontaneidade do processo, e as reações serão consideradas espontâneas nos sistemas em que ocorra liberação de energia favorecendo a formação de produtos, e, dessa forma, os valores observados para ΔG serão negativos.

Em situações onde há absorção de energia para a formação de produtos e as reações não são espontâneas, os valores observados para ΔG serão positivos (maiores que 0). Quando a quantidade de produtos formados se iguala a quantidade

de reagentes, ΔG será igual a 0 (BONIOLO, YAMAURA e MONTEIRO, 2010; LIMA et al., 2014).

A variação de entalpia (ΔH) indicará se processo de adsorção é endotérmico ou exotérmico. Logo, se ΔH for maior que zero, o sistema é endotérmico, e se ΔH for menor que zero, o sistema será exotérmico.

A variação da entropia (ΔS) relaciona-se a ordem do sistema após o processo adsorptivo. Quanto maior forem os valores de ΔS , maior será o indicativo de desordem do sistema, e, conseqüentemente, maior a dificuldade de recuperação do material (ASKU e ISOGLU, 2005; ZHOU et al., 2012; LIMA et al., 2014)

Estes parâmetros (ΔG , ΔS e ΔH) podem ser calculados conforme as Equações 14 e 15 (SARI et al., 2007; GONÇALVES et al., 2008).

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (14)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (15)$$

Equação 14 e 15 - Nas quais, K_d corresponde a relação entre a quantidade adsorvida por unidade do adsorvente (Q_{eq}) e a concentração em equilíbrio na solução (C_{eq}), R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T é a temperatura utilizada no experimento (Kelvin). Os valores de ΔH e ΔS foram obtidos a partir do gráfico de $\ln K_d$ em função de $1/T$.

2.5.3.9. Eluição em solução ácida

Um aspecto importante e que deve ser considerado é a reutilização dos poluentes metálicos após os estudos de adsorção, que podem ser recuperados por meio do processo de eluição em meio ácido. O estudo de dessorção objetiva retirar do adsorvente o adsorvato retido por meio de solução eluente (solução ácida), sem prejudicar a capacidade adsorptiva do adsorvente, tornando-o reutilizável em vários ciclos de retenção/dessorção e permitindo a destinação adequada do adsorvato (RAULINO et al., 2014).

O processo de eluição pode ser realizado com ácidos, como, por exemplo, HCl, HNO₃ e H₂SO₄, pois com a elevação do pH da solução, íons H⁺ irão deslocar-se para os sítios do material adsorvente, e os íons metálicos que ocupavam esses locais irão ser transferidos para a solução (MENEGHEL et al., 2013).

A porcentagem de eluição em meio ácido pode ser calculada por meio da Equação 16.

$$D = \left(\frac{C_{eq(des)}}{C_{eq(ads)}} \right) \times 100 \quad (16)$$

Equação 16 - na qual, $C_{eq(des)}$ (mg L^{-1}) refere-se a concentração de adsorvato (contaminante) dessorvida, $C_{eq(ads)}$ (mg L^{-1}) refere-se a concentração de adsorvato (contaminante) adsorvida no estudo de equilíbrio.

2.6. CARVÃO ATIVADO

Atualmente, entre os materiais que apresentam elevada capacidade de adsorção e ampla utilização, destacam-se os carvões ativados. Esses materiais são conhecidos por apresentarem elevada área superficial, complexa estrutura de poros, e por possuírem na sua superfície diversos grupos funcionais que favorecem a adsorção (BARBOSA et al., 2014).

Os carvões ativados são materiais que apresentam elevada eficiência na remoção de diversos contaminantes. Atualmente, a indústria alimentícia é um dos setores que mais utiliza este material em seus processos (AWOYEMI, 2011), sendo utilizado no tratamento de efluentes na adsorção de moléculas orgânicas que causam odor, sabor e toxicidade (SOUZA, 2010).

Também apresenta grande utilidade na remoção de compostos inorgânicos, sendo utilizado na indústria metalúrgica, química analítica e tratamento de águas e efluentes e indústria de bebidas (AZNAR, 2011).

Além das características e propriedades deste material, que favorecem a adsorção, os carvões ativados são obtidos mediante a queima controlada com baixo teor de oxigênio (atmosfera inerte) de certas madeiras e outros resíduos orgânicos, e também são aplicados diferentes tipos de ativação, como por exemplo, a ativação química e a ativação física (GURSES et al., 2014).

2.6.1. Produção de Carvão Ativado

Tendo em vista a elevada capacidade de adsorção dos carvões ativados e o custo elevado das matérias-primas utilizadas para a produção deste material, busca-se desenvolver, a partir de materiais de baixo custo, carvões ativados que atendam as mesmas características dos carvões ativados comerciais (BARBOSA et al., 2014; (DE COSTA, FURMANSKI e DOMINGUINI, 2015).

2.6.2. Matérias primas utilizadas na produção de carvão ativado

De maneira geral, quase todos os compostos com alto teor de carbono podem ser transformados em carvão ativado, podendo ser utilizados materiais que sejam renováveis ou não.

Nos últimos anos, tem se observado a busca pela produção renovável com o objetivo de reduzir os custos de produção e utilizar resíduos, a fim de minimizar os impactos ambientais. Alguns materiais alternativos que têm sido utilizados são: serragem, casca de coco, casca de babaçu, diversas madeiras, caroço de frutas, resíduos de petróleo, dentre outros materiais carbonáceos (SCHIMMEL et al., 2010).

A literatura apresenta diversos materiais que têm sido utilizados como matéria prima, entre eles destacam-se, resíduos de café (AZNAR, 2011), resíduos de espécies nativas da região Amazônica, como por exemplo, caroço de açaí, casca de cupuaçu e ouriço da castanha (CRUZ JUNIOR, 2010), casca de nozes (DE COSTA, FURMANSKI e DOMINGUINI, 2015), aguapé (*Eichhornia crassipes*) (BARBOSA et al., 2014), entre outros materiais.

Além disso, diversos resíduos sólidos tidos como perigosos e/ou danosos ao meio ambiente, podem participar de processos de produção de carvão ativado, pois como tal processo ocorre em elevadas temperaturas e atmosfera inerte, a grande maioria destes poluentes é degradada (CHEN et al., 2014), com a vantagem de ainda gerar, ao final do processo, um adsorvente de grande capacidade de remoção de poluentes em diversos compartimentos ambientais.

Embora, o uso de materiais naturais de baixo custo e materiais perigosos ainda não seja comum, em geral, apresentam boa capacidade de adsorção. Contudo, algumas características devem ser observadas nesses materiais, para que resultados satisfatórios de remediação sejam alcançados, entre elas pode-se citar: alta capacidade de adsorção, elevada área superficial, entre outras características que podem ser obtidas por meio da aplicação de técnicas de ativação (WITEK-KROWIAK, SZAFRAN e MODELSKI, 2011).

2.6.3. Técnicas de Ativação

Para o desenvolvimento de carvão ativado com características que favoreçam a adsorção de contaminantes faz-se necessário a aplicação de métodos de ativação. Os dois métodos de ativação mais utilizados para a produção de carvão ativado são a ativação física e a ativação química (OZDEMIR et al., 2014), podendo, também, ser

realizada a ativação térmica, originando o material biochar (produto sólido originado a partir da pirólise de biomassa em atmosfera controlada) (MASEK et al., 2013).

2.6.3.1. Ativação Térmica

A ativação térmica do material *in natura*, ocorre por meio da carbonização/pirólise do material precursor. A pirólise ou carbonização pode ser entendida como um processo térmico, onde a biomassa (material precursor) inserida no reator (forno) é termicamente degradada sob atmosfera inerte ou com baixa presença de oxigênio, e, além disso, o processo de pirólise ocorre em elevadas temperaturas (400 a 1200 °C).

As características do material obtido, após o processo de carbonização, dependerão da variação dos parâmetros durante a ativação, como, por exemplo, a temperatura determinada para a ativação e o tempo de ativação (TRIPATHI, SAHU e GANESAN, 2016).

A ativação térmica (pirólise/carbonização) do material precursor é a primeira etapa da ativação física e objetiva eliminar compostos tóxicos e voláteis do material precursor, tendo como produto final um material homogêneo com elevado teor de carbono e com relativa macroporosidade, denominado biochar (MASEK et al., 2015; DE COSTA, FURMANSKI e DOMINGUINI, 2015).

2.6.3.2. Ativação Física

A ativação física do material baseia-se na reação de gaseificação do carvão, por meio da utilização de gases que contenham oxigênio combinado com algum outro elemento, como por exemplo $\text{CO}_2(\text{g})$ ou $\text{H}_2\text{O}(\text{v})$ (SOARES, 2001).

A ativação física ainda objetiva a eliminação de impurezas presentes no material precursor, como, por exemplo, compostos voláteis e tóxicos, por meio de pirólise/carbonização controlada, a fim de obter um material constituído basicamente por carbono (DE COSTA, FURMANSKI e DOMINGUINI, 2015).

Os gases utilizados na ativação atuam como agentes oxidantes em faixas de elevadas temperaturas. Na ativação física, o processo ocorre em duas etapas, são elas: carbonização, onde o material *in natura* passa por um processo de pirólise em temperatura controlada e atmosfera com gás inerte (geralmente N_2); e a etapa de ativação, onde o biochar produzido na primeira etapa é conduzido a reações secundárias, ou seja, ativado sob elevada e controlada temperatura por gás ativante

(geralmente $\text{CO}_2(\text{g})$ ou $\text{H}_2\text{O}(\text{v})$), com o objetivo de aumentar a área superficial do material (OZDEMIR et al., 2014).

Além disso, a etapa de ativação é fundamental na promoção do aumento significativo da porosidade do carvão. Em função da natureza endotérmica das reações de ativação, as partículas de carvão devem ser mantidas sob íntimo contato com os gases oxidantes e o sistema deve ser aquecido além da temperatura inicial da carbonização (SOARES, 2010).

Durante a ativação física ainda podem ser avaliados o grau de carbonização e de ativação, que são caracterizados pelo padrão “burn-off” (BO), calculado por meio da equação 17.

Segundo Soares (2001), os “burn-off” dos carvões ativados estão geralmente associados a área superficial específica do material pirolisado e ativado e valores típicos encontram-se entre 40 e 80 %, e áreas superficiais típicas encontram-se entre 500 e 1500 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.

$$\text{BO} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (17)$$

Equação 17 - na qual, BO (%) refere-se ao grau de carbonização e ativação do material, m_i refere-se a massa inicial (g) e m_f refere-se a massa final (g), obtida após a pirólise e ativação.

A estrutura e as características do material, ao final do processo de ativação, dependerão intimamente das características do material precursor, bem como das condições do processo de produção do carvão ativado. De modo semelhante, a rentabilidade do processo e a facilidade de ativação também estarão atreladas às características iniciais do material precursor (SOARES, 2001).

2.6.3.3. Ativação Química

A ativação química pode ser realizada de duas maneiras. A primeira, parte da premissa de que a impregnação do ativante deve ser realizada diretamente sob o material precursor ainda não pirolisado. Já na segunda, a impregnação é realizada sob a matéria carbonácea já pirolisada (carvão) (RODRÍGUEZ-REINOSO e MOLINA-SABIO, 1992).

A ativação química pode ser feita com uso de agentes desidratantes (por exemplo, H_3PO_4 e H_2SO_4), cloretos metálicos (por exemplo, ZnCl_2 , FeCl_3 e CaCl_2),

hidróxidos metálicos (por exemplo, KOH e NaOH) (OLIVEIRA e FRANCA, 2011) e, em alguns casos, agentes oxidantes (por exemplo, HNO₃) (WANG e YAN, 2011) e, posteriormente, carbonização em atmosfera inerte, com a temperatura desejada. Geralmente são utilizadas temperaturas entre 400 °C e 800 °C (ZHOU et al., 2015).

O mais encontrado na literatura é a realização da ativação química diretamente sobre material precursor *in natura*, porém, os agentes químicos são os mesmos utilizados para ambos os processos, sendo alterada somente a ordem na produção (SOARES, 2014).

Os agentes utilizados na ativação química são desidratantes e influenciam a pirólise do precursor, inibem a liberação da matéria orgânica volátil, por meio da aromatização e maior fixação do carbono, retardando a queima do material e aumentando o rendimento do produto final (AHMADPOUR et al., 1996).

Dentre as vantagens observadas pela ativação química, é de que pode ser realizada juntamente com a carbonização, em uma única etapa. É importante ressaltar, que o tempo e a temperatura de ativação, o agente ativante e sua concentração irão influenciar nas características do carvão ativado (CRUZ JUNIOR, 2010; AWOYEMI, 2011; AZNAR, 2011).

Ao final, os agentes químicos remanescentes são removidos do carvão por lavagem com ácido ou água (YANG, 2003). O processo de produção de carvão ativado em uma única etapa é apresentado na Figura 8.

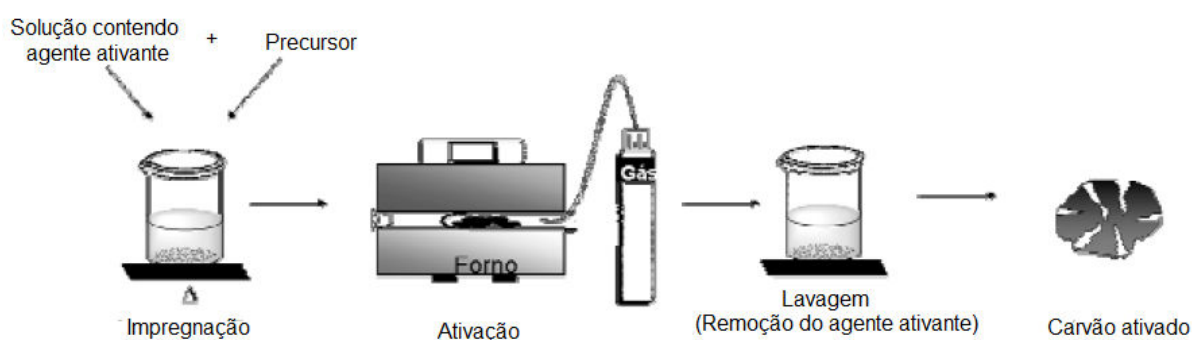


Figura 8 - Processo de ativação química.
Fonte: CASTRO (2009).

2.6.4 Propriedades físicas e químicas dos carvões ativados

2.6.4.1. Porosidade

O carvão ativado é um adsorvente que tem sido amplamente utilizado no processo de tratamento de águas, o que se deve principalmente em razão da sua elevada área superficial e porosidade, tornando-se possível a adsorção de íons e moléculas contaminantes em fase líquida (NASCIMENTO et al., 2014).

Durante a carbonização boa parte dos elementos constituintes do material precursor, como, por exemplo, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio são eliminados durante o processo de pirólise na forma de gases voláteis após a decomposição da matéria prima (DE COSTA, FURMANSKI e DOMINGUINI, 2015).

Desta maneira os átomos de carbono residuais são reorganizados na forma de pilhas, porém, de maneira irregular, o que faz com que haja surgimento de espaços livres dando origem a estrutura porosa do carvão, tornando-o atrativo para utilização como material adsorvente (BARBOSA et al., 2014).

Durante o processo de carbonização alguns produtos realizam o bloqueio destes poros, dentre eles, o alcatrão que em função da decomposição térmica, desorganiza os carbonos e os torna instáveis, o que faz com que estes possam condensar e se religarem. Contudo, durante a ativação, esse material é removido, proporcionando o aumento da porosidade, bem como da área superficial (PEGO, 2017).

O carvão é naturalmente um material microporoso, o que lhe confere elevada área superficial. Porém, estes poros apresentam diâmetro muito pequeno, o que prejudica o processo de adsorção de moléculas maiores.

Por outro lado, os macroporos e mesoporos, também presentes nos carvões ativados, apresentam grande relevância no processo de adsorção. Diferentemente dos microporos, os macroporos e mesoporos funcionam como meio de transporte para as moléculas, favorecendo o processo adsortivo (DE COSTA, FURMANSKI e DOMINGUINI, 2015)

Todos os carvões ativados apresentam micro, meso e macroporos, fator este que os diferencia de carvões comuns (Figura 9), no entanto, a proporção entre eles será dependente do material precursor e do método utilizado na sua produção (MANGUEIRA, 2014).



Figura 9 - Corte transversal em uma partícula de carvão comum e carvão ativado.
Fonte: HUANG et al. (2010), adaptado.

2.6.4.2. Distribuição do tamanho de poro

De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, 1985) os poros de um material podem ser classificados em três grupos (Figura 10), sendo eles:

- Microporos ($\varnothing < 2 \text{ nm}$)
- Mesoporos ($2 \text{ nm} < \varnothing < 50 \text{ nm}$)
- Macroporos ($\varnothing > 50 \text{ nm}$).

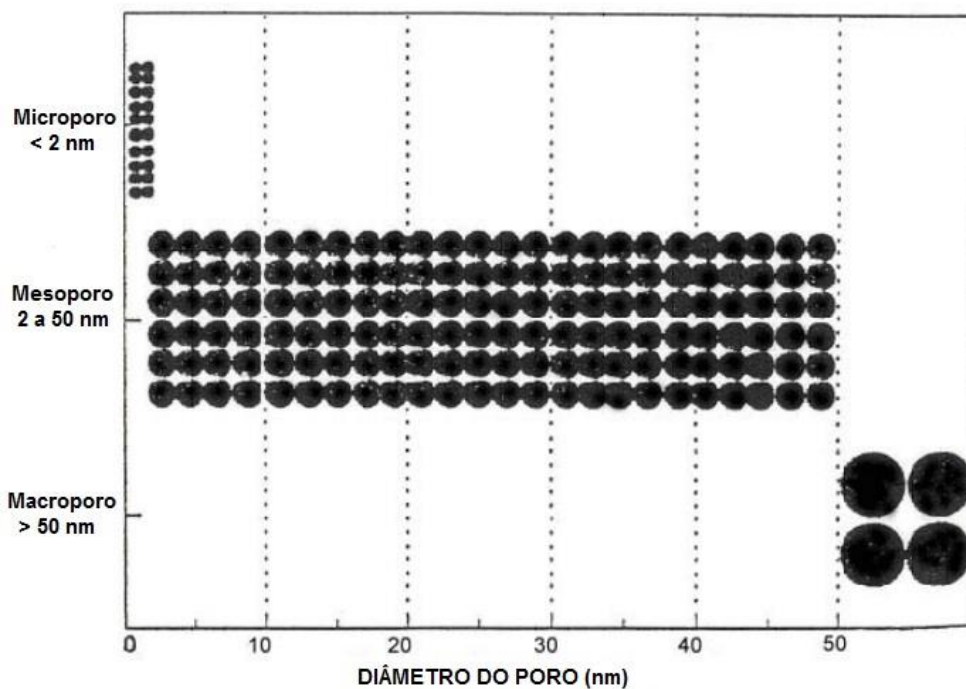


Figura 10 - Classificação do tamanho do poro segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC.
Fonte: IUPAC (1985), adaptado.

A grande maioria dos carvões ativados comerciais possui área superficial específica na ordem de $800 - 1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e máximo volume de distribuição de poros em função do raio na faixa de microporos ($0,4 - 2 \text{ nm}$), sendo classificados como um material predominantemente microporoso (KUSHWAHA, SRIVASTAVA e MALL, 2010).

Os poros do carvão ativado são comumente do tipo fenda, formados pelos planos de camadas gráficas na estrutura do carvão ativado. Os poros também podem apresentar outros formatos, sendo os mais comuns o tipo garrafa, em fendas regulares, em formato de V e em forma de tubos capilares abertos (PEGO, 2017).

2.6.4.3. Propriedades químicas do carvão ativado

Essencialmente, a estrutura química de carvões ativados é formada por camadas de carbono tetraédrico, que se sobrepõem paralelamente e estão interligadas, através dos vértices dos átomos de carbono. Essa região pode conter diversos elementos como hidrogênio, nitrogênio e oxigênio, que são chamados de heteroátomos, encontrados tanto na forma simples, como em grupos funcionais (AHMAD e HAMEED, 2010).

Tsechansky e Graber (2014) observaram que componentes inorgânicos básicos (carbonatos, óxidos e hidróxidos), ácidos inorgânicos (óxido de alumínio e sílica) e ácidos orgânicos (ácidos carboxílicos, fenóis e substâncias húmicas) podem ser constituintes de carvões ativados.

O material precursor dos carvões ativados geralmente constitui-se por uma estrutura microscópica que apresenta sulcos celulósicos fibrosos. Quando é realizada a pirólise e a ativação desse material, a estrutura passa por modificações, onde os componentes voláteis presentes nos sulcos são evaporados, formando pequenas cavidades, dando origem aos poros do carvão ativado (DE COSTA, FURMANSKI e DOMINGUINI, 2015). Cherifi, Fatiha e Salah (2013) afirmam que o carvão e outros materiais a base de celulose e submetidos a carbonização sempre apresentam estruturas semelhantes.

Ramos et al. (2009) relatam que a volatilização dos componentes durante a carbonização do material é responsável pelo alto teor de carbono no produto final. Barbosa et al. (2014), em caracterização de carvão ativado a partir de aguapé, observaram que em amostras, as concentrações de carbono, hidrogênio e nitrogênio eram de 39,58 %, 5,48 % e 1,06 %, respectivamente, e após a obtenção do carvão,

as concentrações foram para 68,77 %, 2,07 % e 3,50 %, respectivamente, destacando um aumento considerável no percentual de carbono.

É importante também destacar a determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) do material, pois esta informação relaciona-se à reação das cargas presentes no adsorvente, em relação ao pH do meio.

Vieira et al. (2010) sustentam que em meio com pH menor que o pH_{PCZ} , a superfície do carvão ativado se torna protonada, o que favorece a adsorção de substâncias com carga negativa, bem como em meio onde o pH for maior que o pH_{PCZ} , a superfície se torna desprotonada, ocorrendo o processo oposto. Além disso, os valores observados ao pH_{PCZ} de determinado carvão ativado relacionam-se intimamente às características do material precursor e ao tipo de ativação que foi realizado no material.

2.6.4.4. Modificações químicas na superfície de carvões ativados

Entende-se que um adsorvente com grande capacidade adsortiva deve apresentar, entre outras características, um largo espectro de grupos funcionais de superfície (COONEY, 1999; MCKAY, 1996).

Investigações sobre carvões ativados têm se concentrado na busca de métodos para alterar a química da superfície do material, visando uma utilização específica, dentre elas, o tratamento de águas e gases (LEE, 2010).

Modificações químicas realizadas na superfície no material podem fornecer um material adsorvente específico para determinadas aplicações, sendo assim, apresenta vantagem sobre outros materiais.

Diferentes grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado, somado a outras características como volume, tamanho e distribuição de poros, influenciam sobre o tipo de uso do carvão ativado.

Além disso, a composição química da superfície do carvão ativado terá influência sobre o seu teor de umidade, caráter ácido-base, adsorção de substâncias polares, estando também relacionada a presença de outros átomos, conhecidos como heteroátomos.

Estes ficam ligados aos átomos que constituem o carvão, sendo os principais: oxigênio, nitrogênio, fósforo, hidrogênio, cloro e enxofre (LÁSZLÓ, 2005) e estão presentes em grupos oxigenados como: ácidos carboxílicos, fenóis, lactonas, carbonilas, aldeídos, aminas, dentre outros, que se encontram em maior quantidade.

Sendo assim, exercem grande influência sobre as características superficiais (PEREIRA, 2010).

De acordo com Kim et al. (2005), carvões ativados que apresentam baixo conteúdo de oxigênio têm propriedades básicas e são trocadores aniônicos. Por outro lado, carvões ativados que apresentam em sua superfície a presença de grupos ácidos (carboxílicos, lactônicos, fenólicos e anidridos) apresentam propriedades de trocadores catiônicos.

Contudo, observa-se que, dentre outros fatores, a temperatura utilizada durante o processo de pirólise pode atuar de maneira negativa, resultando na perda de grupos funcionais e, desta maneira, promovendo a redução do número de sítios ativos e, conseqüentemente, diminuição do potencial de adsorção do material (DING, 2014).

Pereira (2010) observou que a presença de cinzas reduz a quantidade de grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente, além de prejudicar outras características como a porosidade. Desta maneira, interferindo negativamente sobre a qualidade do material.

Com o objetivo de identificar os grupos funcionais presentes na superfície do material adsorvente (Figura 11), diversas técnicas experimentais são utilizadas, por meio de métodos como: análise térmica (TG/DTG) (MAROTO-VALER et al., 2004) e métodos de espectroscopia infravermelho (FT-IR) (SRIVASTAVA, MALL e MISHRA, 2008; WANG et al., 2007).

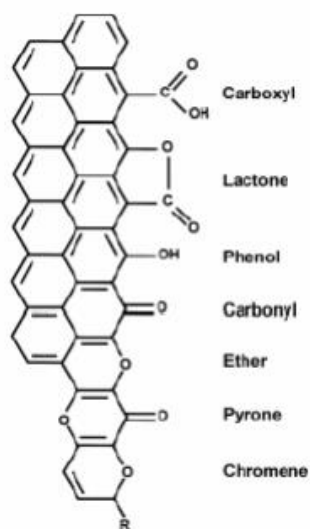


Figura 11 - Grupos funcionais encontrados na superfície dos carvões.
Fonte: Schneider (2008).

2.6.5. Uso de carvão ativado na remoção de contaminantes de águas

Segundo Bhatnagar et al. (2013), o uso de carvão ativado é reconhecido como um dos mais antigos e amplamente adsorventes utilizados no tratamento de água e efluentes ao redor do mundo, sendo um dos mais antigos adsorventes conhecidos para a purificação de água.

As propriedades específicas do carvão foram descobertas por Scheele em 1773 para o tratamento de gases, seguido pela descoloração de soluções em 1786, provendo a primeira equação do poder de adsorção do carvão na fase líquida. Nos anos seguintes, Lowitz estabeleceu o uso de carvão para a remoção do mau-cheiro e mau-odor da água.

O termo carvão ativado é utilizado para descrever materiais que apresentam em sua estrutura, elevada quantidade de carbono e com estruturas porosas bem desenvolvidas. A grande área superficial, porosidade, o bom desenvolvimento da estrutura dos poros e o amplo espectro dos grupos funcionais presentes nas superfícies do carvão ativado ampliam a versatilidade do material com inúmeras aplicações em várias áreas, mas sua maioria no campo ambiental.

A aplicação de carvão ativado no processo de adsorção depende da natureza da superfície química e da estrutura dos poros de carbono. O método de ativação e a natureza do precursor utilizado influenciam nos grupos funcionais e estrutura dos poros do carvão ativado.

Segundo Chen et al. (2011), a ativação química proporciona maiores vantagens em relação a ativação física, em função de englobar processo térmico e químico, sugerindo a desidratação do material e a formação de poros.

Além disso, é importante considerar que os componentes adsorvidos (contaminantes) concentram-se sobre a superfície externa do sólido, ou seja, quanto maior for a superfície externa por unidade de massa sólida, mais favorável será o processo adsorptivo. Logo, os carvões ativados atuam de forma expressiva na remoção de contaminantes de águas.

Nos últimos anos, diversos estudos têm sido realizados com o objetivo de avaliar o potencial de distintos materiais precursores para a produção de carvão ativado na remoção de contaminantes, conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 - Materiais alternativos utilizados para produção de carvão ativado com diferentes modificações químicas e/ou físicas citadas pela bibliografia.

Carvão Ativado	Agente modificante	Poluente adsorvido	Referência
Raízes de <i>Salvadora persica</i>	H ₃ PO ₄	Cu, Pb, Ni	WAHID et al. (2017).
<i>Ulva lactuca</i>	KOH	Cu, Cd, Cr e Pb	IBRAHIM, HASSAN e AZAB (2016).
Sementes de gergelim	ZnCl ₂	Fe e 2,4-D	KIRBIYIK, PÜTÜN e PÜTÜN (2017).
<i>Diplotaxis Harra</i>	H ₃ PO ₄	Cd, Co	TOUNSADI et al. (2016).
Bagaço de azeitona	CO ₂	Cu, Pb, Cd, Ni e Zn	ABDELHADI et al. (2017).
Caroço de azeitona	H ₃ PO ₄	Cu, Cd e Pb	BOHLI et al. (2015).
Casca de noz-pecã	CaCl ₂ , NaCl, KCl, CH ₃ COOH, H ₂ SO ₄ or H ₃ PO ₄	Zn, Cd, Ni e Cu	AGUAYO-VILLARREAL, BONILLA-PETRICIOLET e MUÑIZ-VALENCIA, (2017).
Caroço de ameixa	H ₃ PO ₄	Pb, Cd, Ni e clorofenóis	PAP et al. (2017).
<i>Glebionis coronaria</i>	H ₃ PO ₄	Cd e Co	TOUNSADI et al. (2016).

2.7. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE A CULTURA DO TABACO

2.7.1. A cultura do tabaco

O tabaco (*Nicotiana tabacum* L.), popularmente conhecido como fumo, é uma planta pertencente à família Solanaceae, originário da América do Sul (SOARES, et al., 2008).

A planta de tabaco (Figura 12) apresenta porte ereto, podendo atingir até dois metros de altura, também apresenta como característica o fato de ser coberta por pelos viscosos.

Os caules são caracterizados por serem cilíndricos, ramosos e robustos e as folhas por serem grandes, ovaladas, dispostas em formato helicoidal, com nervura central, de cheiro fraco e sabor levemente picante, amargo e nauseoso, e as raízes caracterizam-se por serem pouco profundas (BOIEIRO, 2008).

As flores da planta de tabaco (Figura 12) são grandes, de coloração rosada e sua disposição ocorre em formato de panícula na extremidade dos ramos.

Os frutos caracterizam-se por formar uma cápsula ovóide de 1,5 a 2,5 cm de comprimento (Figura 12), que abrigam inúmeras sementes muito pequenas, rugosas, irregularmente arredondadas (Figura 12) (BOIEIRO, 2008; OLIVEIRA e COSTA, 2012.).

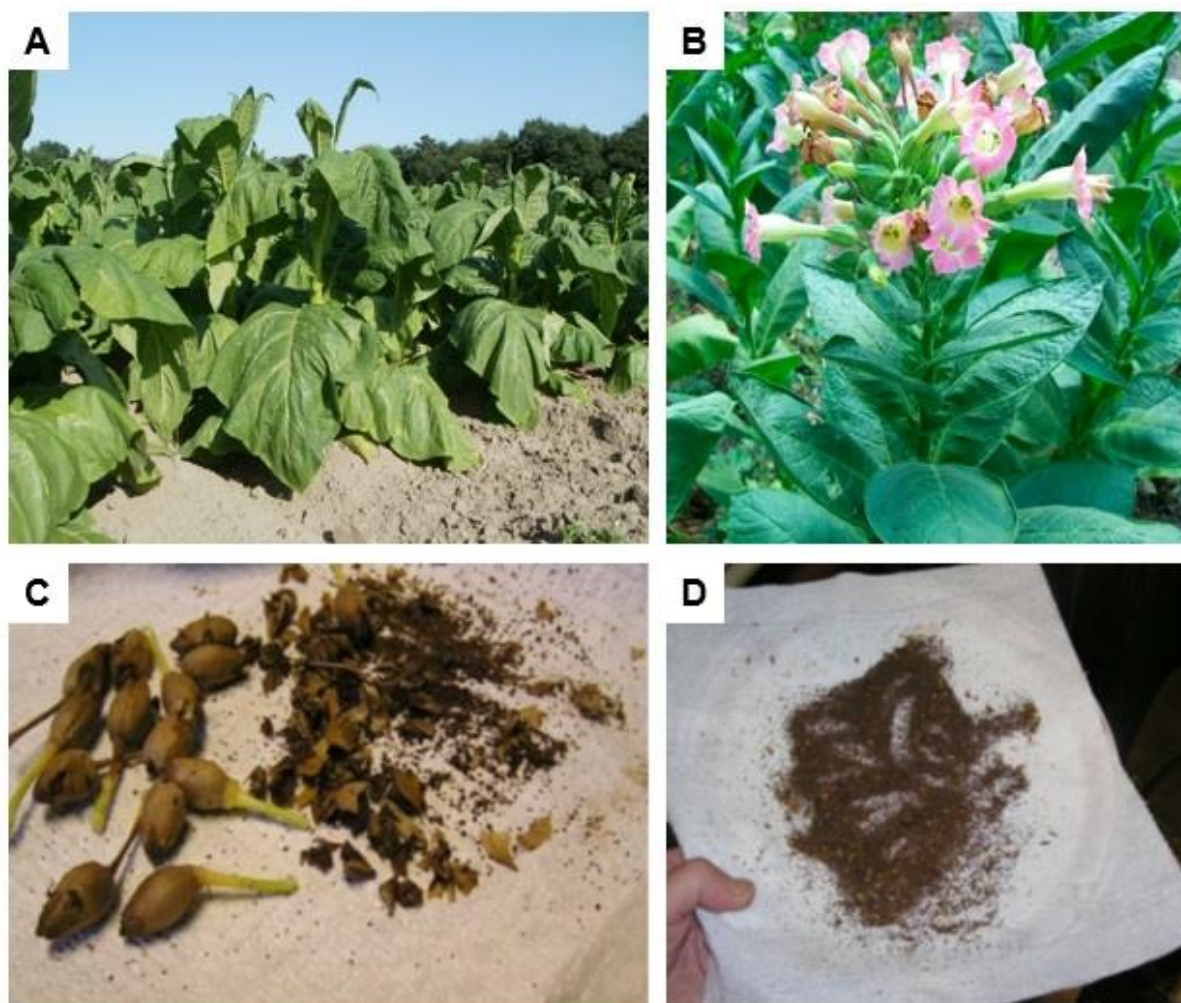


Figura 12 - A - Plantas de tabaco a campo. B – Flores das plantas de tabaco. C – Cápsula de sementes. D: Sementes de tabaco.

Fonte: OLIVEIRA e COSTA (2012).

A composição química das plantas de tabaco irá variar em função de alguns aspectos, como por exemplo, o tipo das folhas de tabaco, o modo de cultivo adotado, a região de origem das plantas e, também, a preparação dada ao produto (OLIVEIRA e COSTA, 2012).

Entretanto, a fumaça do cigarro é caracterizada por já terem sido identificadas quimicamente mais de quatro mil substâncias, sendo a mais importante a nicotina e substâncias tóxicas, como, por exemplo, o alcatrão (MOREIRA, 2009; CUNHA 2007).

O cultivo do tabaco pode ocorrer em vários tipos de climas, contudo, é importante garantir que não ocorra geadas entre as fases de transplântio até o final da colheita, totalizando um período de 90 a 120 dias. A literatura apresenta que para o ótimo desenvolvimento da planta, a temperatura média diária deve encontrar-se entre 20 e 30 °C. Além disso, a cultura exige que os solos sejam bem arejados e drenados, pois é sensível ao encharcamento (OLIVEIRA e COSTA, 2012).

O plantio do tabaco é categorizado em duas etapas, sendo elas a produção de mudas e, posteriormente, o cultivo a campo. A produção de mudas pode ocorrer em canteiros, concentrando-se geralmente nos meses de junho e julho, com germinação das sementes em até 15 dias após a sementeira, e depois de 60 dias após a sementeira as mudas podem ser transplantadas para o campo, onde serão cultivadas por dois a três meses (HEEMANN, 2009; SOUZA CRUZ, 2010).

Os tipos mais comuns de fumo são o Virginia, Burley e o Oriental. O tabaco Virginia é curado em estufas aquecidas e adquirirá no processo de cura a coloração dourada, o processo de cura dura, aproximadamente, uma semana, apresentando aroma e sabor leve.

O tabaco do tipo Burley é curado por até dois meses em contato com o ar em celeiros ou galpões, sua cor varia entre castanho claro e castanho escuro e apresenta sabor forte. Já o tabaco do tipo Oriental é curado ao sol, ao ar livre e é extremamente aromático (OLIVEIRA e COSTA, 2012). Acolheita e a cura irão variar em função do tipo de tabaco.

A colheita das plantas de tabaco ocorre quando se considera que as folhas de tabaco estão completamente formadas. Para os tipos Virginia e Oriental a colheita é feita folha a folha e para o tipo Burley a planta é colhida inteira. O processo de cura é caracterizado pela perda de água, mudança de cor e alterações bioquímicas, sendo este processo fundamental para definição do sabor dos cigarros (SOUZA CRUZ, 2010).

A cultura do tabaco pode ser afetada por inúmeras doenças, o que faz com que o uso de agroquímicos seja bastante elevado (SCHOENHALS, FOLLADOR e SILVA, 2009; ASCARI, SCHEID e KESSLER, 2012).

As principais doenças relacionadas a cultura do tabaco são: mosaico do tabaco (ocasiona o retardamento do crescimento), fusarium (responsável por tornar as folhas amarelas, ocasionar murcha e, conseqüentemente, secar as folhas), podridão de *Pythium* (ocasiona podridão das raízes), *Rhizoctonia solani* (ocasiona a

manacha aureolada, caracterizada por podridão das hastes ou tombamento) e murcha bacteriana (ocasiona podridão na planta infectada) (OLIVEIRA e COSTA, 2012).

2.7.2. Produção mundial de tabaco

Após o fim da Segunda Guerra Mundial o consumo de cigarros aumentou em função da difusão de hábitos urbanos expandindo-se rapidamente pelo mundo. Logo, o mercado mundial, especialmente o americano, acompanhou atentamente a essa demanda e preparou suas formas de produção para industrialização, comercialização e exportação (BOEIRA e GUIVAN, 2003).

Porém, em 1980 houve comprovações de que o tabaco (*Nicotiana Tabacum* L.) é prejudicial à saúde por conter diversas substâncias tóxicas ao organismo humano, resultando em campanhas e políticas públicas contra o tabagismo (SILVEIRA, 2015), mas, mesmo assim, o mercado do tabaco foi responsável em 2016 por movimentar 1,03 % do PIB mundial (USD 777.938 bilhões) (ZOROVICH, et al. 2017).

Para essa movimentação expressiva de capital as empresas de tabaco há anos, especialmente as multinacionais, utilizaram diversas estratégias de centralização financeira, mantendo as suas sedes em seus países de origem, mas realizando uma distribuição em países periféricos e semiperiféricos, incentivados por políticas cambiais, fiscais e financeiras dos mesmos (SILVEIRA e DORNELLES, 2010).

No mundo, os países com maior produção de tabaco segundo a AFUBRA (Associação de Fumicultores Brasileiros) baseado em dados da safra 2011/2012 apresenta a China no topo da cadeia, seguida pelo Brasil, Índia e Estados Unidos, enfatizando que as grandes multinacionais do tabaco são empresas estadunidenses. Porém, o acesso a informação e a criação de políticas públicas voltado ao tabaco levou a uma redução no consumo em países mais desenvolvidos, inclusive no Brasil, direcionando as produções e o consumo para países em desenvolvimento.

Os quatro países respondem por 75 % da produção mundial. Os vinte países com maior produção somam 90 % da produção mundial de tabaco. Em 2011, o tabaco estava presente em 129 países e, a maior parte (em torno de 80 países), são países em desenvolvimento (HILSINGER, 2016).

Os 350 milhões de fumantes na China correspondem a cerca de 35% do 1 bilhão de fumantes em todo o mundo, e segundo a diretora-geral da Organização

Mundial as Saúde (OMS), o tabaco é responsável por mais mortes ao redor do mundo do que doenças como Aids, tuberculose e malária juntas. As declarações foram dadas durante o Fórum Mundial do Controle do Tabaco, justificando, assim, a alta produção da China, que acaba atendendo apenas a demanda do mercado local (JORNAL O ESTADÃO).

Na China, a produção de tabaco é realizada inteiramente de modo manual por cerca de 20 milhões de famílias em pequenas propriedades, localizadas principalmente no centro sul do país. A área destinada ao cultivo do tabaco é pequena, representando cerca de um terço das propriedades, sendo o restante das áreas destinadas a produção de culturas voltadas a alimentação (SILVEIRA e DORNELLES, 2010).

O controle absoluto pelo Estado na cadeia produtiva do tabaco na China, impede a entrada das corporações multinacionais no mercado interno, viabilizando uma importante fonte de arrecadação de impostos, mas impõe aos fumicultores chineses uma alta taxa de exploração do trabalho familiar (HILSINGER, 2016).

Já no Zimbábue, outro país que vem apresentando elevada produção de tabaco no cenário mundial, a produção é realizada no nordeste do país, em grande escala, num sistema de rotação de culturas, combinado com o uso de modernos equipamentos no preparo e adubação da terra, na irrigação da lavoura, com o emprego de mão de obra assalariada em atividades manuais de plantio e colheita, caracterizando uma forma de cultivo muito diferente da China. Também é realizada por pequenos produtores rurais, com uso da mão de obra familiar e baixa mecanização, representando cerca de 20% da área plantada e da produção total de tabaco do país. A comercialização do tabaco, tanto dos grandes quanto dos pequenos produtores é realizada junto às corporações multinacionais que exportam o tabaco em folha já processado (SILVEIRA e DORNELLES, 2010).

A forma de uso e de consumo mais comum e difundida do tabaco ao redor do mundo é o cigarro, principalmente o fabricado industrialmente. Em seguida, vem o confeccionado artesanalmente e, embora com menor difusão espacial, tem-se o uso do charuto. Ainda, em algumas regiões e países, o consumo pode ser o de tabaco para cachimbo e o tabaco de mascar, muito comuns, principalmente, no Sudeste Asiático (SILVEIRA e DORNELLES, 2010).

No que diz respeito ao consumo de cigarros, os países que mais consomem o produto são China, Índia e Estados Unidos, estando o Brasil em décimo lugar (AFUBRA, 2018).

2.7.3. Produção nacional de tabaco

O Brasil ocupa a segunda posição de maior produtor e exportador de tabaco desde a década de 1990, quando superou os Estados Unidos, seu principal concorrente no mercado mundial de fumos finos ou de qualidade superior, atendendo países como, por exemplo, Bélgica, Holanda, Alemanha, Polônia e Indonésia, respectivamente (HILSINGER, 2016).

O Sul do Brasil responde por, aproximadamente, 90% da produção nacional de tabaco. A fumicultura se adaptou muito bem nos municípios que tiveram no seu território ou que surgiram em decorrência da colonização alemã, italiana e polonesa. Conforme relatos históricos esses imigrantes já tinham um pré-conhecimento (sobretudo na produção de fumos claros – tipo Virginia) da atividade, já a produção de tabaco no Nordeste, esteve baseada na produção de fumos escuros, também conhecidos como fumo de corda, do qual era feito o rapé. Outras regiões brasileiras, conforme apresentado na Figura 13, também apresentam produção de tabaco, porém, em quantidades inexpressivas (DUTRA e HILSINGER, 2013; HILSINGER, 2016).

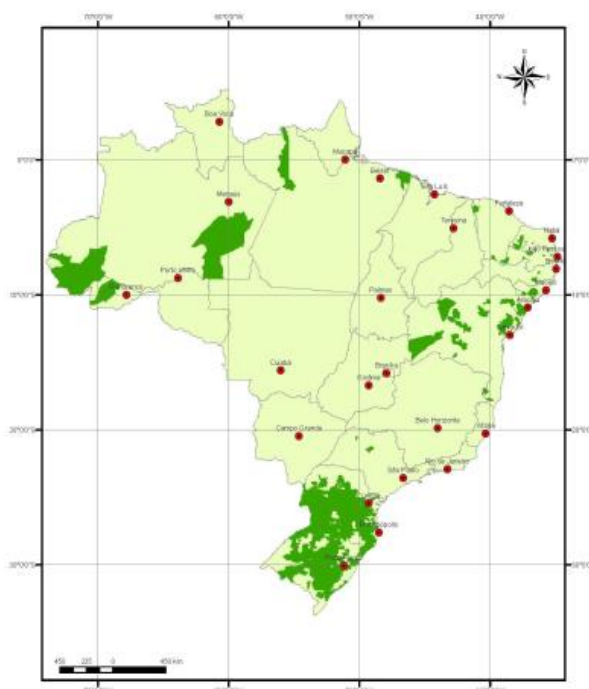


Figura 13 - Regiões produtoras de tabaco no Brasil.

Nota: Os pontos vermelhos representam capitais, e as regiões em coloração verde fazem referência as regiões produtoras de tabaco. Fonte: HILSINGER (2016), adaptado.

Em todo território, o tabaco é cultivado por 186.350 famílias, e 95 % da área cultivada localiza-se no Sul do Brasil. A produção, na safra 2017/2018, alcançou 685.983 toneladas sendo 97 % produzidos no Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul (AFUBRA, 2018).

Em 2017, boa parte dos produtos foram exportados, representando cerca de U\$D 2.013.278.933 de tabaco processado em forma de cigarros. Já cigarrilhas e charutos representaram U\$D 34.178.774 e U\$D 44.702.804 em talos, correspondendo a um montante total de U\$D 2.092.160.511 de dólares advindo especialmente da exportação (AFUBRA,2018).

O principal mercado brasileiro é a União Europeia com 42 % do total dos embarques de 2017, seguida pelo Extremo Oriente (27 %), América do Norte (10 %), África/Oriente Médio (8 %), América Latina (7 %) e Leste Europeu (6 %) (SINDITABACO, 2018).

Para a Região Sul do País, a cultura é uma das atividades agroindustriais mais significativas. No Rio Grande do Sul, a participação do tabaco representou 9,2% no total das exportações (SINDITABACO, 2018).

Apesar de grandes valores movimentados, a área de produção de tabaco apresentou uma redução de 63.450 hectares entre 2007 e 2018. Porém, devido as tecnologias envolvidas no processo essas reduções não prejudicaram a produtividade, que apresentou variações, mas sem números expressivos (AFUBRA, 2018).

2.7.4. Contrabando de Tabaco

Centenas de bilhões de cigarros estão desaparecendo a cada ano dos canais legais de comércio para o mercado ilegal, e a falsificação de cigarros está crescendo constantemente, tudo às custas da saúde do público e da economia. Da China até o Reino Unido, e do Canadá até o Brasil, este comércio ilegal toma conta do mundo (PELLEGRINI, FRY e AITKEN, 2011). O comércio ilegal dos produtos do tabaco é estimado em 10,7 % das vendas mundiais em 2006 (cerca de 600 bilhões de cigarros), e acredita-se que o cigarro é o produto legal mais traficada ilegalmente no mundo (EPRS, 2014).

Como resultado, o comércio ilegal acrescenta constantemente custos de cuidados com a saúde, perdas de produtividade do trabalhador e aumento mundial do

número de mortes provocadas por uso do tabaco: 5,4 milhões de vidas por ano, projetados para aumentar para 8 milhões até 2030 (OMS, 2009).

Contudo, o contrabando de cigarros não é observado apenas no Brasil, conforme apresentado na Tabela 6. Os maiores consumidores de cigarros ilegais são China, Rússia e Brasil.

Tabela 6 - Maiores consumidores de cigarros ilegais no mundo com a quantidade de cigarros e a porcentagem de impostos sobre os cigarros em cada país.

Local	Cigarros ilegais consumidos (milhões de cigarros)	% de impostos sobre o produto
Rússia	76092,0	Até 20,0
China	68950,0	Até 3,5
Brasil	37965,8	Até 38,0
Índia	20905,5	Até 21,5
Estados Unidos da América	19465,3	Até 5,1
Reino Unido	18672,0	Até 36,6
Filipinas	18519,8	Até 19,4
Alemanha	15555,3	Até 16,5
Turquia	15380,1	Até 14,1

Fonte: AFUBRA (2018); INCA (2018), adaptado.

No Brasil, segundo a empresa Souza Cruz (2010), estima-se que cerca de 48% do mercado de cigarros do país seja ocupado por produtos que entraram ilegalmente no país – um dano que vai muito além das questões financeiras.

A quantidade de cigarros ilegais apreendidos é grande e continua crescendo a cada ano no Brasil, sendo seu destino usual a incineração do material. Segundo dados fornecidos pelo Instituto de Desenvolvimento Econômico e Social de Fronteiras – IDESF (2016), apenas em 2015, na cidade de Foz do Iguaçu - PR foram apreendidas 49 mil caixas de cigarro (aproximadamente 588 toneladas de cigarro), que tentavam atravessar a fronteira Brasil - Paraguai ilegalmente.

Estes valores são ainda mais alarmantes quando observados em nível nacional, pois apenas em 2015 foram apreendidas 559.270 caixas de cigarros contrabandeadas (aproximadamente 6.700 toneladas), sendo a somatória dos últimos três anos de cerca de 1,1 milhões de caixas de cigarros contrabandeados (aproximadamente 13.200 toneladas) (IDESF, 2016).

Estimativas apontam que cerca de 30% dos cigarros consumidos em território nacional são provenientes do contrabando (JOOSSENS et al., 2010). Ainda, de acordo com o Ministério Público Federal, somente 5 – 10% de todo material que entra ilegalmente no Brasil pela fronteira com o Paraguai é apreendido (FOLHA DE SÃO PAULO, 2018).

Segundo levantamento do Fórum Nacional de Combate à Pirataria (FNCP), o Brasil teve prejuízo de R\$ 115 bilhões em 2015, por conta de crimes de contrabando e descaminho, o que representa um aumento de 15 % se comparado ao ano anterior. O mercado de tabaco foi o mais afetado, sendo que 67,44 % dos produtos que entraram ilegalmente no país em 2015 eram cigarros.

A principal causa do problema é a fiscalização ineficiente das fronteiras, em especial com o Paraguai. A maior parte dos cigarros contrabandeados que entram no Brasil é produzida no país vizinho. Lá, a tributação sobre os fabricantes é de 16 %, distante dos mais de 80 % que são cobrados no Brasil desde dezembro de 2016. A diferença tributária garante aos produtos ilegais preços significativamente inferiores aos dos produtos legais e, conseqüentemente, alta atratividade e entrada no país (IDESF, 2016; INCA, 2018).

O mercado ilegal já está consolidado no Brasil. Pesquisa realizada pelo Ibope em 2015 apontou que 46 % dos cigarros vendidos no Paraná são contrabandeados. No Rio Grande do Sul, os produtos ilegais somam 32 %; em São Paulo 34 % e em Minas Gerais 36 %. Os números são superiores à média global, que, segundo pesquisas, é de 30 % (REVISTA EXAME, 2018).

Fabricantes de cigarro afirmam que ao subir os impostos nos maços, estratégia governamental para desestimular o consumo por motivos de saúde pública, a partir de 2011 houve como consequência uma estimulação ao contrabando (FOLHA DE SÃO PAULO, 2018).

Sem o mesmo controle que os cigarros produzidos no Brasil, os produtos ilegais apresentam novos riscos à saúde. Segundo Silva, Voigt e Campos (2014), foram encontrados coliformes fecais, plásticos e fungos em cinco marcas de cigarros frequentemente contrabandeadas para o Brasil. Todavia, é ainda mais alarmante a presença de BHC, um composto químico usado como inseticida na cultura do tabaco que foi banido do Brasil há mais de 25 anos. Além disso, em 65 % das marcas pesquisadas, foram observadas elevadas concentrações de elementos químicos como níquel, cádmio, cromo e chumbo e o dobro da concentração média de arsênio encontrado em cigarros legais.

Diante do montante apreendido, a destruição é uma das modalidades de destinação de mercadorias ilegais (BRASIL, 1999). No contexto da Política Nacional de Resíduos Sólidos, instituída pela Lei nº 12.305/2010 (BRASIL, 2010), a Receita Federal tem buscado adotar procedimentos que propiciem maximizar a reciclagem e

a reutilização dos resíduos sólidos, bem como garantir a deposição ambientalmente adequada dos rejeitos (materiais que não podem ser reciclados ou reutilizados).

O principal destino dos cigarros apreendidos de acordo com a Receita Federal é a destruição do material apreendido sendo normalmente realizada por meio da incineração (BRASIL, 1999), o que do ponto de vista ambiental compromete o meio ambiente, em função da presença de diversas substâncias químicas (SILVA et al., 2016), podendo causar contaminação do solo e poluição atmosférica. Desta forma, é de grande importância a busca por alternativas para destinação correta dos resíduos de tabaco.

Outro método empregado como destinação dos cigarros apreendidos é, inicialmente, a separação do elemento filtrante que segue um caminho de reciclagem, e o material composto pelo fumo é triturado e empacotado para posterior envio para os aterros sanitários e/ou lixões dos municípios. (MARCHI et al., 2014).

O impacto ambiental causado por esses processos de destinação motiva o desenvolvimento de estudos inovadores para reutilização do material. Dentre eles surge a possibilidade de aplicação do material apreendido no desenvolvimento de carvões ativados, sob diferentes ativações, para remediação de metais tóxicos de águas. Sendo essa, uma alternativa inovadora e inédita no mundo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDELHADI, S. O.; DOSORETZ, C. G.; RYTWO, G.; GERCHMAN, Y.; AZAIZEH, H. Production of biochar from olive mill solid waste for heavy metal removal. **Bioresource Technology**, v. 244, p.759-767, 2017.

AFUBRA. ASSOCIAÇÃO DOS FUMICULTORES DO BRASIL. **Fumicultura Mundial**. 2018. Disponível em: <<https://afubra.com.br/fumicultura-mundial.html>>. Acesso em: 01/11/2018.

AGUAYO-VILLARREAL, I. A.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; MUÑIZ-VALENCIA, R. Preparation of activated carbons from pecan nutshell and their application in the antagonistic adsorption of heavy metal ions. **Journal of Molecular Liquids**, v. 230, p. 686-695, 2017.

AHALYA, K.; SURIYANARAYANAN, N.; RANJITHKUMAR, V. Effect of cobalto substitution on structural and magnetic properties and chromium adsorption of manganese ferrite nano particles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 372, p. 208-213, 2014.

AHMAD, A. A.; HAMEED, B. H. Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, p. 298-303, 2010.

AHMADPOUR, A.; DO, D. The preparation of active carbons from Coal by chemical and physical activation. **Carbon**, v.34, p.471-9, 1996.

AKPOR, O. B.; MUCHIE, M. Remediation of heavy metals in drinking water and wastewater treatment systems: processes and applications. **International Journal of the Physical Sciences**, v. 5, n. 12, p. 1807-1817, 2010. Disponível em: <<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download;jsessionid=581E3695C2FDFCB2105EA4C535DF72E6?doi=10.1.1.1010.5810&rep=rep1&type=pdf>>. Acesso em: 04/03/2018.

AKSU, Z. Equilibrium and kinetic modelling of cadmium(II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature. **Separation Purification Technology**, v. 21, p. 285-294, 2001.

AKSU Z.; ISOGLU, I. A. Removal of copper (II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp. *Process Biochemistry*, v.40, p.3031 – 3044, 2005.

ASCARI, R. A.; SCHEID, M.; KESSLER, M. Fumicultura e a utilização de agrotóxicos: Riscos e proteção da saúde. **Revista Contexto & Saúde**, v. 12, n. 23, p. 41-50, 2012.

ASHRAF, M. W. Levels of heavy metals in popular cigarette brands exposure to these metals via smoking. **The Scientific World Journal**, v. 2012, p. 1-5, 2012. Disponível em: <<https://www.hindawi.com/journals/tswj/2012/729430/>>. Acesso em: 10/02/2018.

ATSDR. AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for lead**. Atlanta, GA: U.S Department of Public Health and Human Services, Public Health Service, 487 p., 2012. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=96&tid=22>>. Acesso em: 30/03/2018

AWOYEMI, A. **Understanding the adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous phase onto activated carbon**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química Aplica as Ciências) – Universidade de Toronto, Toronto, 2011.

AZNAR, J. S. **Characterization of activated carbon produced from coffee residues by chemical and physical activation**. 2011. Sissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Kunliga Tekniska Högskolan, Suécia, 2011.

BARBOSA, M. C.; CARVALHO, A. M.; IKEMATSU, P.; ALBUQUERQUE FILHO, J. L.; CAVANI, A. C. M. Potential contamination resulting from agricultural activities of the Guarani aquifer system outcrops within São Paulo state. **Águas Subterrâneas**, v. 25, n. 1, p. 1-14, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.gsd.2018.08.007>>. Acesso em: 23/02/2018.

BARBOSA, C. S.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S. Remoção de compostos fenólicos de soluções aquosas utilizando carvão ativado preparado a partir do aguapé (*Eichhornia crassipes*): estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. **Química Nova**, v. 37, n. 3, p. 447-453, 2014.

BARROS, N. B., BRUNS, R. E., SCARMINIO, I. S. **How do experiments**: Applications in science and industry, 4. ed. Nova Iorque: Bookman, 2010.

BERGER, A. H.; BHOWAN, A. Comparing Physisorption and Chemisorption Solid Sorbents for use Separating CO₂ from Flue Gas using Temperature Swing Adsorption. **Energy Procedia**, v. 4, p. 562-567, 2011.

BERNARD, A.; LAUWEYRS, R. Effects of cadmium exposure in humans. In: FOULKES E.C. (Org.). **Cadmium**: Handbook of experimental pharmacology. Berlim: Springer, 1986. p. 65-72.

BETEMPS, G. R.; SANCHES FILHO, P. J.; KERSTNER, T. Caracterização físico-química da água e determinação de metais pesados (Cr, Cu, Pb e Zn) no sedimento do riacho Arroio do Padre (Arroio do Padre, Brasil/RS). **Revista Thema**, v. 11, n. 4, p. 4-20, 2014. Disponível em: <<http://revistathema.ifsul.edu.br/index.php/thema/article/view/229>>. Acesso em: 26/08/2018.

BHATNAGAR, A.; HOGLAND, W.; MARQUES, M.; SILLANPÄÄ, M. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 219, p.499-511, 2013.

BOEIRA, S. L.; GUIVAN, J. S. Indústria de Tabaco, Tabagismo e Meio Ambiente: Riscos e Redes. **Cadernos de Ciência & Tecnologia**, v. 20, n. 1, p.45-78, 2003.

BOIEIRO, M. **Tabaco**. Instituto Hipócrates de Ensino e Ciência, 2008. Disponível em: <<http://www.institutohipocrates.pt/index.php/medicinas-nao-convencionais/fitoterapia/192-tabaco.html>>. Acesso em: 10/11/2018.

BONIOLO, M. R.; YAMAURA, M.; MONTEIRO, R. A. Biomassa Residual para remoção de íons urânio. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 547 – 552, 2010.

BRAGA, B. **Introdução à Engenharia Ambiental**. São Paulo: Pearson, 2. ed., 2005.

BRASIL. **Decreto nº 24.643**. Casa Civil, Brasília, DF, 1934. 29 p. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/D24643.htm>. Acesso em: 12 de setembro de 2018.

_____. Ministério da Fazenda. **Portaria SRF nº 674, de 15 de julho de 1999**. Brasília: 1999. Disponível em: <<http://sijut2.receita.fazenda.gov.br/sijut2consulta/link.action?&visao=original&idAto=29154>>. Acesso em 08 nov. 2018.

_____. Ministério da Saúde. Portaria nº 1.469. Brasília, DF, 2001, 33 p. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/portaria_1469.pdf>. Acesso em: 12 de setembro de 2018.

_____. **Código das águas e legislação correlata**. Senado Federal, Subsecretaria de edições técnicas, Brasília, DF, 2003. 231 p. Disponível em: <<https://www2.senado.leg.br/bdsf/bitstream/handle/id/70322/653798.pdf>>. Acesso em: 12 de setembro de 2018.

_____. Ministério da Saúde. **Portaria nº 518**. Brasília, DF, 2004, 34 p. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/portaria_518_2004.pdf>. Acesso em: 12 de setembro de 2018.

_____. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução CONAMA n. 357, de 17 de março de 2005**. Brasília, DF, 2005, 27 p. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em 12 de setembro de 2018.

_____. Casa Civil. **Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010**. Brasília: 2010. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2007-2010/2010/Lei/L12305.htm>. Acesso em: 13 nov. 2018.

_____. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução CONAMA n. 430, de 13 de maio de 2011**. Brasília, DF, 2011a, 9 p. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em 12 de setembro de 2018.

_____. Ministério da Saúde. **Portaria nº 2.914**. Brasília, DF, 2011b, 33 p. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>. Acesso em: 12 de setembro de 2018.

BRITTO, F. B.; VASCO, A. N.; PEREIRA, A. P. S.; MÉLLO JÚNIOR, A. V.; NOGUEIRA, L. C. Herbicides in the upper Poxim River, Sergipe, and the risk of contamination of water resources. **Revista Ciência Agronômica**, v. 43, n. 2, p. 390-398, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S1806-66902012000200024>>. Acesso em 23/02/2018.

CARMO, R. L.; DAGNINO, R. S.; JOHANSEN, I. C. Transição demográfica e transição do consumo urbano de água no Brasil. **Revista Brasileira de Estudos de População**, v. 31, n. 1, p. 169-190, 2014. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0102-30982014000100010&script=sci_abstract&tlng=pt>. Acesso em: 20/03/2018.

CASAS, J. S.; SORDO, J. **Lead: chemistry, analytical aspects, environmental impacts and health effects**. 1. ed. Nova Iorque: Elsevier Science, 2006.

CASTRO, C. S. **Preparação de carvão ativado a partir da borra de café: uso como adsorvente e como suporte catalítico para remoção de poluentes orgânicos de meio aquoso**. 2009. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.

CHEN, Y.; ZHU, Y.; WANG, Z.; LI, Y.; WANG, L.; DING, L.; GAO, X.; MA, Y.; GUO, Y. Application studies of activated carbon derived from rice husks produced by chemical-

thermal process - A review. **Advances in colloid and interface science**, v. 163, n. 1, p.39-52, 2011.

CHEN, H.; LI, J.; WU, X.; WANG, X.; WANG, X. Synthesis of Alumina-Modified Cigarette Soot Carbon as an Adsorbent for Efficient Arsenate Removal. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.53, 16051-16060, 2014.

CHERIFI, H.; FATIHA, B.; SALAH, H. Kinetic studies on the adsorption of methylene blue on to vegetal fiber activated carbons. **Applied Surface Science**, v. 282, p.52-59, 2013.

COELHO, G. F.; GONÇALVES Jr., A. C.; TARLEY, C. R. T.; CASARIN, J.; NACKE, H.; FRANZISKOWSKI, M. A. Removal of metal ions Cd (II), Pb (II), and Cr (III) from water by the cashew nut shell *Anacardium occidentale* L. **Ecological Engineering**, v. 73, p. 514-525, 2014.

CETESB. COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Ficha de Informação Toxicológica: Cádmiio e seus compostos**. São Paulo: CETESB, 2012. Disponível em: <<http://laboratorios.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/47/2013/11/cadmio.pdf>>. Acesso em: 22/03/2018.

COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 1999.

COSGROVE, W. J.; RIJSBERMAN, F. R. **World Water Vision: Making water Everybody's vision**. 1. ed. New York: Earthscan, 2014.

COSTA, C. R.; OLIVI, P. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1820-1830, 2008. Disponível em: <http://quimicanova.sbq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=1179>. Acesso em 25/02/2018.

COSTANZO, F.; SILVESTRELLI, P. L.; ANCILOTTO, F. Physisorption, Diffusion, and Chemisorption Pathways of H₂ Molecule on Graphene and on (2,2) Carbon Nanotube by First Principles Calculations. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 8, p. 1288-1294, 2012.

CRISAFULLY, R.; MILHOME, M. A. L.; CAVALCANTE, R. M.; SILVEIRA, E. R.; KEUKELEIRE, D. D.; NASCIMENTO, R. F. Removal of some polycyclic aromatic hydrocarbons from petrochemical wastewater using low-cost adsorbents of natural origin. **Biosource technology**, v. 99, n. 10, p. 4515-4519, 2008. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852407007018?via%3Dihub>>. Acesso em: 15/02/2018.

CRUZ JUNIOR, O. F. **Produção de carvão ativado a partir de produtos residuais de espécies nativas da região amazônica**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

CUNHA, G. H.; JORGE, A. R. C.; FONTELES, M. M. F.; SOUSA, F. C. F.; VIANA, G. S. B.; VASCONCELOS, S. M. M. Nicotine and Smoking. **Revista Eletrônica Pesquisa Médica**, v. 1, n. 4, p. 1-10, 2007.

DEBRASSI, A.; LARGURA, M. C. T.; RODRIGUES, C. A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da o-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 764-770, 2011.

DE COSTA, P. D.; FURMANSKI, L. M.; DOMINGUINI, L. Production, Characterization and Application of Activated Carbon from Nutshell for Adsorption of Methylene Blue. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n.4, p. 1272-1285, 2015.

DEBRASSI, A.; LARGURA, M. C. T.; RODRIGUES, C. A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da O-Carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 764-770, 2011.

DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. **Journal of Hazardous materials**, v. 157, n. 2 – 3, p. 220-229, 2008.

DING, W.; DONG, X.; IME, I. M.; GAO, B.; MA, L. Q. Pyrolytic temperatures impact lead sorption mechanisms by bagasse biochars. **Chemosphere**, v. 105, p. 68-74, 2014.

DOMINGUES, V. F.; PRIOLO, G.; ALVES, A. C.; CABRAL, M. F.; DELERUE-MATOS, C. Adsorption behavior of α -cypermethrin on cork and activated carbon. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 42, p. 649-654, 2007.

DUBININ, M.M.; RADUSHKEVICH, L.V. Sorption and structure of active carbons. I. Adsorption of organic vapors. **Zhurnal Fizicheskoi Khimii**, v. 21, n. 3, p. 151-162. 1947.

DUTRA, E. J.; HILSONGER, R. A Cadeia produtiva do tabaco na região Sul do Brasil: aspectos quantitativos e qualitativos. **Geografia Ensino & Pesquisa**, v. 17, n. 3, p. 17-33, 2013.

EPRS. EUROPEAN PARLIAMENTARY RESEARCH SERVICE. **EU action to reduce illicit trade in tobacco products**. 2014. Disponível em: <<http://www.europarl.europa.eu/eplibrary/Action-de-l-UE-visant-a-reduire-le-commerce-illicite-du-tabac-EN.pdf>>. Acesso em 12 nov. 2018.

ERDOGAN, E. E.; KARACA, A. Bioremediation of crude oil polluted soils. **Asian Journal of Biotechnology**, v. 3, n.3, p. 206-213, 2011.

FARRAJI, H.; ZAMAN, N. Q.; TAJUDDIN, R. M.; FARAKI, H. Advantages and disadvantages of phytoremediation: a concise review. **International Journal of Environmental & Technological Sciences**, v. 2, p. 69-75, 2016.

FAROOQ, U.; KHAN, M. A.; ATHAR, M.; KOZINSKI, J. A. Effect of modification of environmentally friendly biosorbent wheat (*Triticum aestivum*) on the biosorptive

removal of cadmium(II) ions from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, p. 400–410, 2011.

FÁVERE, V.; RIELLA, H. G.; ROSA, S. Cloreto de n-(2-hidroxi) propil-3-trimetil amônio quitosana como adsorvente de corantes reativos em solução aquosa. **Química Nova**, v. 33, n. 7, p.1476–1481, 2010.

FERREIRA, A. P.; HORTA, M. A. P.; CUNHA, C. L. N. Avaliação das concentrações de metais pesados no sedimento, na água e nos órgãos de *Nycticorax nycticorax* (Garça-da-noite) na Baía de Sepetiba, RJ, Brasil. **Revista da Gestão Costeira Integrada**, v. 10, n. 2, p. 229-241, 2010. Disponível em: <DOI:10.5894/rqci186>. Acesso em: 01/03/2018.

FERRON, M. M.; LIMA, A. K.; SALDIVA, P. H. N.; GOUVEIA, N. Environmental lead poisoning among children in Porto Alegre state, Southern Brazil. **Revista de Saúde Pública**, v. 46, n. 2, p. 226-233, 2012. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0034-89102012000200004>. Acesso em: 11/10/2018.

FOLHA DE SÃO PAULO. **A escalada do contrabando**. 2018. Disponível em: <<https://temas.folha.uol.com.br/contrabando-no-brasil/>>. Acesso em: 12/11/2018.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Microwave-assisted preparation and adsorption performance of activated carbon from biodiesel industry solid residue: Influence of operational parameters. **Bioresource Technology**, v. 103, p. 398-404, 2012.

FREUNDLICH, H.M.F. Over the adsorption in solution. **Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p. 385 – 471, 1906.

FRIBERG, L.; PISCATOR, M.; NORDBERG, G. **Cadmium in the environment**. Boca Raton/Estados Unidos: CRC Press, 2018.

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

FU, F.; XIE, L.; TANG, B.; WANG, Q.; JIANG, S. Application of a novel strategy – Advanced fenton – chemical precipitation to the treatment of strong stability chelated heavy metal containing wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 189, p. 283-287, 2012.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA; S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal Chemical Society**, p.3973-3993, 1960.

GODFRAY, H. C. J.; BEDDINGTON, J. R.; CRUTE, I. R.; HADDAD, L.; LAWRENCE, D.; MUIR, J. F.; PRETTY, J.; ROBINSON, S.; THOMAS, S. M.; TOULMIN, C. Food security: The challenge of feeding 9 billion people. **Science**, v. 327, n. 5967, 812-818, 2010. Disponível em: <<http://science.sciencemag.org/content/327/5967/812>>. Acesso em: 12/03/2018.

GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, L. C. A.; GUERREIRO, M. C. Magnetic niobia as adsorbent of organic contaminants in aqueous medium: effect of temperature and pH. **Química Nova**, v.31, n.3, p.518–522, 2008.

GONÇALVES Jr., A. C.; LUCHESE, E. B.; LENZI, E. Avaliação da fitodisponibilidade de cádmio, chumbo e cromo em soja cultivada em Latossolo Vermelho Escuro tratado com fertilizantes comerciais. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 173-177, 2000. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/%0D/qn/v23n2/2115.pdf>>. Acesso em 24/02/2018.

GONÇALVES Jr., A. C., SELZLEIN, C. NACKE, H. Uso de biomassa seca de aguapé (*Eichornia crassipes*) visando à remoção de metais pesados de soluções contaminadas. **Acta Scientiarum Scientiarum Technology**, v.31, n.1, p.103-108, 2009. Disponível em: <<http://periodicos.uem.br/ojs/index.php/ActaSciTechnol/article/view/3166/0>>. Acesso em: 18/02/2018.

GONÇALVES Jr, A. C.; COELHO, G. F.; SCHWANTES, D.; RECH, A. L.; CAMPAGNOLO, M. A.; MIOLA JR. A Biosorption of Cu (II) and Zn (II) with acai endocarp *Euterpe oleracea* M. in contaminated aqueous solution/Biossorcao de Cu (II) e Zn (II) utilizando o endocarpo de açaí *Euterpe oleracea* M. em solucao aquosa contaminada. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 38, n. 3, p. 361-371, 2016.

GRIGGS, D.; STAFFORD-SMITH, M.; GAFFNEY, O.; ROCKSTRÖM, J.; ÖHMAN, M. C. SHYAMSUNDAR, P.; STEFFEN, W.; GLASER, G.; KANIE, N.; NOBLE, I. Policy: Sustainable development goals for people and planet. **Nature**, v. 520, p.432-433, 2013. Disponível em: <<https://www.nature.com/articles/495305a>>. Acesso m: 12/03/2018.

GURSES, A.; HASSANI, A.; KIRANSAN, M.; ACISLI, Ö.; KARACA, S. Removal of methylene blue from aqueous solution using by untreated lignite as potential low-cost adsorbent: kinetic, thermodynamic and equilibrium approach. **Journal of Water Process Engineering**, v. 2, p. 10-21, 2014.

GUSMÃO, K. A. G.; GURGEL, L. V. A.; MELO, T. M. S.; GIL, L. F. Application of succinylated sugarcane bagasse as adsorbent to remove methylene blue and gentian violet from aqueous solutions – kinetic and equilibrium studies. *Dyes and Pigments*, v. 92, n. 3, p. 967-974, 2012.

HALL, K. R.; EAGLETON, L. C.; CRIVOS, A. A.; ERMEULEN, T. V. Pore and solid diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant pattern conditions. **Industrial Engineering Fundamentals**, v.5, p.212–223, 1966.

HEEMANN, F. **O cultivo do fumo e condições de saúde e segurança dos trabalhadores rurais**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2009. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/22063>>. Acesso em: 09 nov. 2018.

HERVÉS, P.; PÉREZ-LORENZO, M.; LIZ-MARZÁN, L. M.; DZUBIELLA, J.; LU, Y.; BALLAUFF, M. Catalysis by metallic nanoparticles in aqueous solution: model reactions. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 17, p. 5577-5587, 2012.

HILSINGER, R. **O território do tabaco no sul do Rio Grande do Sul diante da convenção quadro para o controle do tabaco**. 2016. Tese (Doutorado em Geografia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/148765/001003619.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 01 nov. 2018.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. **Resources, conservation and recycling**, v. 25, p. 171-193, 1999.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of copper (II) from aqueous solution by peat. **Water Air and Soil Pollution**, v.158, n.1, p.77-97, 2004.

HUANG, K.; CHAI, S. H.; MAYES, R. T.; TAN, S.; JONES, C. W.; DAI, S. Significantly increasing porosity of mesoporous carbon by NaNH₂ activation for enhanced CO₂ adsorption. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 230, p. 100-108, 2016.

IBRAHIM, W. M.; HASSAN, A. F.; AZAB, Y. A. Biosorption of toxic heavy metals from aqueous solution by *Ulva lactuca* activated carbon. **Egyptian Journal of basic and Applied Sciences**, v. 3, n. 3, p.241-249, 2016.

IDESF. INSTITUTO DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL DE FRONTEIRAS. **Contrabando: crime sem fronteiras**. 2016. Disponível em: <http://www.idesf.org.br/2016/12/02/contrabando-crime-sem-fronteiras/>. Acesso em: 10 de Nov. 2018.

INCA. INSTITUTO NACIONAL DE COMBATE AO CÂNCER. **Preços e impostos do tabaco no Brasil**. 2018. Disponível em: <http://www2.inca.gov.br/wps/wcm/connect/observatorio_controle_tabaco/site/status_politica/precos_impostos>. Acesso em: 1 Nov. 2018.

INTERNATIONAL LEAD AND ZINC STUDY GROUP. **Primary and Secondary Lead Plants: World Directory**, 2018. Disponível em: <<https://www.ila-lead.org/lead-facts/lead-production--statistics>>. Acesso em: 06 ago. 2018.

INTERNATIONAL PROGRAM ON CHEMICAL SAFETY. **Environmental Health Criteria 134: Cadmium**. Geneve, 1992. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc134.htm>>. Acesso em: 22 mar. 2018.

INYANG, H.; ONWAWOMA, A.; BAE, S. The Elovich equation as a predictor of lead and cadmium sorption rates on contaminant barrier minerals. **Soil & Tillage Research**, v. 155, p. 124-132, 2016.

IUPAC. INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure Applied Chemistry**, v. 57, p. 603-619, 1985.

JOOSENS, L.; MERRIMAN, D.; ROSS, H.; RAW, M. The impact of eliminating the global illicit cigarette trade on health and revenue. **Addiction**, v. 105, p. 1640-1649, 2010.

KIM, D. J.; LEE, H. I.; YEI, J. E.; KIM, S. J.; KIM, J. M. Ordered mesoporous carbons: Implication of surface chemistry, pore structure and adsorption of methyl mercaptan. **Carbon**, v. 43, n. 9, p. 1868-1873, 2005.

KIRBIYIK, Ç.; PÜTÜN, A. E.; PÜTÜN, E. Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies of the adsorption of Fe (III) metal ions and 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid onto biomass-based activated carbon by ZnCl₂ activation. **Surfaces and Interfaces**, v. 8, p. 182-192, 2017.

KUMAR, A.; BISHT, B. S.; JOSHI, V. D.; DHEWA, T. review on bioremediation of Polluted Environment: A management tool. **International Journal of Environmental Sciences**, v. 1, n. 6, p. 1079-1093, 2011.

KUSHWAHA, J. P.; SRIVASTAVA, V. C.; I. D. Treatment of dairy wastewater by commercial activated carbon and bagasse fly ash: Parametric, kinetic and equilibrium modelling, disposal studies. **Biosource Technology**, v. 101, p. 3474-3483, 2010.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.

LÁSZLÓ, K. Adsorption from aqueous phenol and aniline solutions on activated carbons with different surface chemistry. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 265, n. 1-3, p. 32-39, 2005.

LEE, S. W.; DAUD, W. M. A. W. D.; LEE, M. G. Adsorption characteristics of methyl mercaptan, dimethyl disulfide, and trimethylamine on coconut-based activated carbons modified with acid and base. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 16, n. 6, p. 973-977, 2010.

LI, G.; BANGQI, H.; BI, J.; LENG, Q.; XIAO, C.; YANG, Z. Heavy metals distribution and contamination in surface sediments of the coastal Shandong Peninsula (Yellow Sea). **Marine Pollution Bulletin**, v. 76, n. 1-2, p. 420-426, 2013. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X13005250>>. Acesso em 02/03/2018.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos da qualidade e tratamento de água**. 4. ed. Campinas: Átomo, 2016.

LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; BEZERRA, C. W. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C.; NASCIMENTO, R. F.; SOUSA NETO, V. O. Termodinâmica de Adsorção. In: NASCIMENTO, R. F. (Org.). **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. p. 73-90.

LIU, Y. Some consideration on the Langmuir isotherm equation. **Colloids and Surfaces**, v. 274, p. 34-36, 2006.

LÖBLER, C. A.; SILVA, J. L. da; MARTELLI, G. V.; ERTEL, T. Potential Sources of contamination and natural vulnerability of the groundwater in Restinga Seca municipality, Rio Grande do Sul, State. **Revista Brasileira de Geografia Física**, v. 6, n. 3, p. 500-509, 2013. Disponível em: <<https://periodicos.ufpe.br/revistas/rbgfe/article/view/232912>>. Acesso em: 15/02/2018.

LORENSI, R. P.; ZARDO, K.; MATTAR, D. M. P.; NISHIJIMA, T. Use of water resources in irrigation system by surface (flood) in rice cultivation by the standards. **Ambiência**, v. 6, n. 2, p. 355-364, 2010. Disponível em: <<https://revistas.unicentro.br/index.php/ambiencia/article/.../1040>> Acesso em: 15/02/2018.

LOUREIRO, D.; FERNANDEZ, M.; HERMS, F.; ARAÚJO, C.; LACERDA, L. D. Distribuição dos metais pesados em sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas. **Oecologia Australis**, v. 16, n. 3, p. 353-364, 2012. Disponível em: <<https://revistas.ufrj.br/index.php/oa/article/view/8216>>. Acesso em 23/02/2018.

MCKAY, G. **Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewater**. 1. ed. Boca Raton: CRC press, 1995.

MANGUEIRA, E. S. V. **Produção de carvão ativado a partir de endocarpo de coco da baía (Cocos nucifera) aplicado ao processo de adsorção do herbicida metribuzin**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.

MARCHI, J. MACHADO, E. C.; TREVISAN, M.; MOURA, G. L. Proper disposal of the waste after consumption of cigarettes: possible alternatives. In: 3º Fórum Internacional Ecoinovar, 2014, Santa Maria. **Anais...** Santa Maria: Ecoinovar, 2014. p. 1-7.

MARIANI, F. **Aspectos gerais dos recursos hídricos no Brasil, conceitos de saneamento ambiental e saneamento básico**. 2017. Disponível em: <<https://fabiemariani.jusbrasil.com.br/artigos/454246306/aspectos-gerais-dos-recursos-hidricos-no-brasil>>. Acesso em: 20/03/2018.

MAROTO-VALER, M.; DRANCA, I.; LUPASCU, T. Effect of adsorbate polarity on thermodesorption profiles from oxidized and metal-impregnated activated carbons. **Carbon**, v. 42, n. 12-13, p. 2655-2659, 2004.

MASEK, O.; BROWNSORT, P.; CROSS, A.; SOHI, S. Influence of production conditions on the yield and environmental stability of biochar. **Fuel**, v. 103, p. 151-155, 2013.

MCCAFFERTY, E. Relationship between the isoelectric point (pHpzc) and the potencial zero charge (Epzc) for passive metals. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 1630-1637, 2010.

MECHI, A.; SANCHES, D. L. Impactos ambientais da mineração no Estado de São Paulo. **Estudos Avançados**, v. 24, n. 68, p. 209-220, 2010. Disponível em:

<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010340142010000100016>
. Acesso em 07/08/2018.

MELO, D. Q.; LIMA, A. C. A.; BARROS, A. L.; VIDAL, C. B.; RAULINO, G. S. C.; NASCIMENTO, R. F. Equilíbrio de Adsorção. In: NASCIMENTO, R. F. (Org.). **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. p. 23-50.

MENEGHEL, A. P. GONÇALVES Jr., A. C.; STREY, L.; RUBIO, F.; SCHWANTES, D.; CASARIN, J. Biosorption and removal of chromium from water by using moringa seed cake (*Moringa oleifera* lam.). **Química Nova**, v. 36, n. 8, p. 1104-1110, 2013.
METCALF; EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery**. Nova York: McGraw - Hill Education Book. 5. ed. 2013.

MIMURA, A. M. S.; VIEIRA, T. V. A.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{3+} e Zn^{2+} . **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1279-1284, 2010.

MONTANHER, S. F.; OLIVEIRA, E. A.; ROLLEMBERG, M. C. E. Removal of metal ions from aqueous solutions by sorption onto rice bran. **Journal of Hazardous Materials**, v. 117, n. 2-3, p. 207-211, 2005.

MOREIRA, E. D. T.; PONTES, M. J. C.; GALVÃO, R. K. H.; ARAÚJO, M. C. U. Near infrared reflectance spectrometry classification of cigarettes using the successive projections algorithm for variable selection. **Talanta**, v. 79, p. 1260-1264, 2009.

NACKE, H.; GONÇALVES Jr., A. C.; SCHWANTES, D.; NAVA, I.; STREY, L.; COELHO, G. F. Availability of heavy metals (Cd, Pb and Cr) in agriculture from commercial fertilizers. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 64, p. 537-544, 2013.

NASCIMENTO, R. S. M. P.; CARVALHO, G. S.; PASSOS, L. P.; MARQUES, J. J. Lixiviação de chumbo e zinco em solo tratado cm resíduos de siderurgia. **Pesquisa Agropecuária tropical**, v. 40, n. 4, p. 497-504, 2010. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1983-40632010000400001&script=sci_abstract&lng=pt>. Acesso em: 14/05/2018.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 1. ed., 2014.

NGAH, W. S. W.; HANAFIAH, M. A. K. M. Biosorption of cooper ions from dilute aqueous solutions on base treatedrubber (*Hevea brasiliensis*) leaves powder: kinetics, isotherm, and biosorption mechanisms. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, n. 10, p. 1168-1176, 2008.

NJOKU, V. O.; OGUZIE, E. E.; BI, C.; BELLO, O. S.; AYUK, A. A. Adsorption of Copper (II) and Lead (II) from Aqueous Solutions onto a Nigerian Natural Clay. **Australian Journal of Basic and Applied Sciences**, v.5, n.5, p.346-353, 2011.

NORDBERG, G. F.; NOGAWA, K.; NORDBERG, M. **Cadmium**. 4. ed. Nova York: Academic Press, 2015.

NORDIC COUNCIL OF MINISTERS. **Cadmium review**. 2003a. 23 f. Disponível em: <http://www.who.int/ifcs/documents/forums/forum5/nmr_cadmium.pdf>. Acesso em: 22 mar. 2018.

_____. **Lead review**. 2003b. 31 f. Disponível em: <http://www.who.int/ifcs/documents/forums/forum5/nmr_lead.pdf>. Acesso em: 17 abr. 2018.

OLIVEIRA, F.; COSTA, M. C. F. **Dossiê Técnico**, Cultivo de Fumo (*Nicotiana tabacum* L.). 1. ed. Universidade de São Paulo: Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas. 2012.

OLIVEIRA, E. A.; MONTANHER, S. F.; ROLLEMBERG, M. C. E. Removal of textile dyes by sorption on low-cost sorbents. A case study: sorption of reactive dyes onto Luffa cylindrical. **Desalination and Water Treatment (Print)**, v. 25, p. 54-64, 2011.

OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S. Conventional and non-conventional thermal processing for the production of activated carbons from agro-industrial wastes. **Activated Carbon: Classifications, Properties and Applications**, v. 11, p. 205-238, 2011.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination – A review. **Science of The Total Environment**, v. 409, n. 20, p. 4141-4166, 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969710009344>>. Acesso em: 22/02/2018.

OMS. ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. **Tobacco**: The Problem. 2009. Disponível em: <http://www.who.int/nmh/publications/fact_sheet_tobacco_en.pdf>. Acesso em: 14 nov. 2018.

OZDEMIR, I.; SAHIN, M.; ORHAN, R.; ERDEM, M. Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation. **Fuel Processing Technology**, v. 125, p. 200-206, 2014.

PADAKI, M.; MURALI, R. S.; ABDULLAH, M. S.; MISDAN, N.; MOSLEHYANI, A.; KASSIM, M. A.; HILAL, N.; ISMAIL, A. F. Membrane technology enhancement in oil – water separation. A review. **Desalination**, v. 357, n. 2, p. 197-207, 2015.

PAP, S.; KNUDSEN, T. Š.; RADONIĆ, J.; MALETIĆ, S.; IGIĆ, S. M.; SEKULIĆ, M. T. Utilization of fruit processing industry waste as green activated carbon for the treatment of heavy metals and chlorophenols contaminated water. **Journal of Cleaner Production**, v. 162, p. 958-972, 2017.

PEGO, M. F. F.; CARVALHO, J.; BORGES, W.; BIANCHI, M. L. Impact of corona treated activated carbon in anionic and cationic dye adsorption. **Cerne**, v. 23, n. 2, p. 219-228, 2017.

PELLEGRINI, B.; FRY, T. R. L.; AITKEN, C. K. Understanding the motivations of contraband tobacco smokers. **Drugs: Education, Prevention and Policy**, v. 18, n. 5, p. 387-392, 2011. <http://dx.doi.org/10.3109/09687637.2011.562935>

PEREIRA, E. I. **Produção de carvão ativado a partir de diferentes precursores utilizando FeCl₃ como agente ativante**. 2010. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2010.

PERUGINI, M.; MANERA, M.; GROTTA, L.; ABETE, M. C.; TARASCO, R.; AMORENA, M. Heavy metal (Hg, Cr, Cd, and Pb) contamination in urban areas and wildlife reserves: Honeybees as bioindicators. **Biological Trace Element Research**, v. 140, n. 2, p. 170-176, 2011. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20393811>>. Acesso em: 10/10/2018.

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

RAULINO, G. S. C.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; NASCIMENTO, R. F. Adsorção em leito fixo. In: NASCIMENTO, R. F. (Org.). **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. p. 91-114.

REVISTA EXAME. ETCO: **Mercado ilegal de cigarros chega a 54% e bate recorde no Brasil**. 2018. Disponível em: <<https://exame.abril.com.br/negocios/releases/etco-mercado-ilegal-de-cigarros-chega-a-54-e-bate-recorde-no-brasil/>>. Acesso em 12 nov. 2018.

RODRÍGUEZ, A.; OVEJERO, G.; SOTELO, J. L.; MESTANZA, M.; GARCÍA, J. Adsorption of dyes on carbono nanomaterials from aqueous solutions. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 45, p. 1642-1653, 2010.

RODRIGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview. **Carbon**, v. 30, n. 7, p.1111-1118, 1992.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W.; LLEWELLYN, P.; MAURIN, G. **Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, methodology and applications**. Oxford: Elsevier, 2. ed., 2014.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. 1. ed. Nova Iorque: Wiley - Interscience Publication, 1984.

SARI, A.; TUZEN, M.; CITAK, D.; SOYLAK, M. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb (II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. **Journal of Hazardous Materials**, v.149, n.2, p.283 – 291, 2007.

SCHIMMEL, D; FAGNANI, K. C.; SANTOS, J. B. O.; BARROS, M.A.S.D.; SILVA, E. A. Adsorption of turquoise blue QG reactive dye on commercial activated carbon in batch reactor: kinetic and equilibrium studies. **Brazilian Journal of Chemical**

Engineering, v. 27, n. 2, p. 289-298, 2010. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-66322010000200007>. Acesso em: 07/04/2017.

SCHOENHALS, M.; FOLLADOR, F. A. C.; SILVA, C. Análise dos impactos da fumicultura sobre o meio ambiente, à saúde dos fumicultores e iniciativas de gestão ambiental na indústria do tabaco. **Engenharia Ambiental – Espírito Santo do Pinhal**, v. 6, n. 2, p. 16-37, 2009.

SCHNEIDER E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. 2008. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Processos) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

SCHWANTES D.; GONÇALVES Jr. A. C.; COELHO G. F.; NACKE H.; BRAGA R. F.; MIOLA A. J. Pinus bark biosorbent (*Pinus elliottii*) modified with H₂SO₄ aiming the removal of Cd(II). **Revista SimREA**, v.2, n.1, p.38-41, 2014.

SCHWANTES, D. **Preparo de biomassas vegetais modificadas quimicamente e aplicação em estudos adsorptivos de Cd (II), Pb (II) e Cr (III)**. 2016. 198 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Marechal Cândido Rondon, 2016.

SCHWANTES, D.; GONÇALVES Jr.; CAMPAGNOLO, M. A.; TARLEY, C. R. T.; DRAGUNSKI, D. C.; VARENNES, A. SILVA, A. K. S.; CONRADI JUNIOR, E. Chemical modifications on pinus bark for adsorption of toxic metals. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 1, p. 1271-1278, 2018.

SHENG, G.; YANG, S.; SHENG, J.; ZHAO, D.; WANG, X. Influence of solution chemistry on the removal of Ni(II) from aqueous solution to titanate nanotubes. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, p. 178-182, 2011.

SILVA, D. F.; GALVÍNCIO, J. D.; ALMEIDA, H. R. R. C. Variabilidade da qualidade de água na bacia hidrográfica do Rio São Francisco e atividades antrópicas relacionadas. **Qualitas Revista Eletrônica**, v. 9, n. 3, p. 1-10. 2010. Disponível em: <<http://revista.uepb.edu.br/index.php/qualitas/article/view/687/496>>. Acesso em: 07/08/2018.

SILVA, C. P.; VOIGT, C. L.; CAMPOS, S. X. Determination of Metal Ions in Contraband Cigarettes in Brazil. **Revista Virtual de Química**, v. 6, p. 1249-1259, 2014.

SILVA, R. WEST, J.J.; LAMARQUE, J.F.; SHINDEL, D.; COLLINS, W.J.; et al. The effect of future ambient air pollution on human premature mortality to 2100 using output from the ACCMIP model ensemble. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 16, p. 9847-9862, 2016.

SILVEIRA, R. L. L. A cultura do tabaco na Região Sul do Brasil: dinâmica de produção, organização espacial e características socioeconômicas. **Produção do Espaço e Dinâmica Regional**, v. 19, n. 2, p. 23-40, 2015.

SILVEIRA, R. L. L. da; DORNELLES, M. Mercado mundial de tabaco, concentração de capital e organização espacial. Notas introdutórias para uma geografia do tabaco. **Scripta Nova**, v. 338, p.1-14, 2010.

SIMATE, G. S.; CLUETT, J.; IYUKE, S. E.; MUSAPATIKA, E. T.; NDLOVU, S.; WALUBITA, L. F.; ALVAREZ, A. E. The treatment of brewery wastewater for reuse: State of the art. **Desalination**, v. 273, p. 235-247, 2011.

SINGH, D.; TIWARI, A.; GUPTA, R. Phytoremediation of lead from wastewater using aquatic plants. **Journal of Agricultural Technology**, v. 8, n. 1, p. 1-11, 2012.
SIPS, R. Combined form of Langmuir and Freundlich equations. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, p. 490–495, 1948.

SLAUGHTER, E.; GERSBERG, R. M.; WATANABE, K.; RUDOLPH, J.; STRANSKY, C.; NOVOTNY, T. E. Toxicity of cigarette butts, and their chemical components, to marine and freshwater fish. **Tobacco Control**, v. 20, n. 1, p. 24-29, 2011. Disponível em: <https://tobaccocontrol.bmj.com/content/20/Suppl_1/i25>. Acesso em: 18/02/2018.

SOARES, A. G. **Adsorção de gases em carvão ativado de celulignina**. 2001. Tese (Doutorado em Física) –Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

SOARES, E.L.C.; VIGNOLO-SILVA, M.; VENDRUSCOLO, G. S.; THODE, V. A.; SILVA, J. G.; MENTZ, L. A. Solanaceae in the Parque Estadual de Itapuã, Viamão, Rio Grande do Sul, Brazil. **Brazilian Journal of Biosciences**, v. 6, n. 3, p. 177-188, 2008.

SOUZA, B. M. de. **Avaliação de processos oxidativos avançados acoplados com carvão ativado granular com biofilme para reuso de efluentes de refinaria de petróleo**. 2010. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

SOUZA, C. F.; BACICURINSKI, I.; SILVA, Ê. F. de F. Avaliação da qualidade da água do rio Paraíba do Sul no município de Taubaté-SP. **Revista Biociências**, v. 16, n. 1, p. 16-23, 2010. Disponível em: <<http://periodicos.unitau.br/ojs/index.php/biociencias/article/view/1102>>. Acesso em 13/02/2018.

SOUZA CRUZ. **Fases da plantação de fumo**. São Paulo, 2010. Disponível em:< http://www.souzacruz.com.br/group/sites/SOU_AG6LVH.nsf/vwPagesWebLive/DO9YAMC6?opendocument>. Acesso em: 10 nov. 2018.

SOUZA, J. R.; MOARES, M. E. B.; SONODA, S. L.; SANTOS, H. C. R. G. A importância da qualidade da água e os seus múltiplos usos: caso Rio Almada, Sul da Bahia, Brasil. **Revista Eletrônica da Prodemá**, v. 8, n. 1, p. 26-45, 2014.

SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; MISHRA, I. M. Adsorption of toxic metal ions onto activated carbono: Study of sorption behaviour through characterization and kinetics. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 47, n. 8, p. 1269-1280, 2008.

STRATHMANN, H.; GIORNO, L.; DRIOLI, E. **An introduction to membrane science and technology**. 1. ed. Institute on Membrane Technology: Consiglio Nazionale Delle Ricerche, Roma, 2006.

STRATHMANN, H.; GRABOWSKI, A.; EIGENBERGER, G. Ion-Exchange membranes in the chemical process industry. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 10364-10379, 2013.

TAYLOR, M. P.; FORBES, M. K.; OPESKIN, B.; PARR, N.; LANPHEAR, B. P. The relationship between atmospheric lead emissions and aggressive crime: an ecological study. **Environmental Health**, v. 15, n. 23, p. 2-10, 2016.

TOLCIN, A. C. **Cadmium**: 2015 minerals yearbook. Nova York: Departamento de interior dos Estados Unidos. 1. ed. 2015. Disponível em: <<https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/cadmium/myb1-2015-cadmi.pdf>>. Acesso em: 05/04/2018.

TOOR, M.; JIN, B. Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye. *Chemical Engineering Journal*, v. 187, p. 79-88, 2012.

TOUNSADI, H.; KHALIDI, A.; ABDENNOURI, M.; BARKA, N. Activated carbon from *Diplotaxis Harra* biomass: optimization of preparation conditions and heavy metal removal. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 59, p. 348-358, 2016.

TRIPATHI, M.; SAHU, J. N.; GANESAN, P. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 55, p. 467-481, 2016.

TSECHANSKY, L.; GRABER, E. R. Methodological limitations to determining acidic groups at biochar surfaces via the Boehm titration. **Carbon**, v. 66, p. 730-733, 2014.

TSENG, R. L.; WU, F. C.; JUANG, R. S. Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons. **Carbon**, v. 41, p. 487-495, 2003.

TSUTIYA, M. T. Metais pesados: O principal fator limitante para o uso agrícola de bio sólidos das estações de tratamento de esgotos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 20., 1999. **Anais...** Rio de Janeiro: ABES, 2011, p. 753-761. Disponível em: <<http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/brasil20/i-140.pdf>>. Acesso em: 20/03/2018. 2016.

TUNDISI, J. G.; MATSUMURA-TUNDISI, T.; CIMINELLI, V. S.; BARBOSA, F. A. Water availability, water quality, water governance: the future ahead. **Proceedings of the International Association os Hydrological Sciences**, v. 366, p. 75-79, 2015. Disponível em: <<https://www.proc-iahs.net/366/75/2015/>>. Acesso em: 12/03/2018.

UMBUZEIRO, G. de A.; KUMMROW, F.; REI, F. F. C. Toxicologia, padrões de qualidade de água e a legislação. **Revista de Gestão Integrada em Saúde do Trabalho e Meio Ambiente**, v. 5, n.1, p. 1-14, 2010.

VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal from textile wastewaters. **Journal of Environmental Management**, v. 93, p. 154-168, 2012.

VERSCHASIT, O.; MEKSUMPUN, S.; MEKSUMPUN, C. Heavy metals contamination in water and aquatic plants in the Tha Chin River, Thailand. **Kasetsart Journal (Natural Science)**, v. 46, p. 931-943, 2012. Disponível em: <www.thaiscience.info/journals/ArticleTKJN/10898237.pdf>. Acesso em: 27/06/2018.

VIDAL, C. B.; LIMA, A. C. A.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C.; NASCIMENTO, R. F. Cinética de Adsorção. In: NASCIMENTO, R. F. (Org.). **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. p. 51-72.

VIEIRA, A. P.; SANTANA, S. A.; BEZERRA, C. W.; SILVA, H. A.; DE MELO, J. C.; DA SILVA Filho, E. C.; Airoidi, C. Copper sorption from aqueous solutions and sugar cane spirits by chemically modified babassu coconut (*Orbignya speciosa*) mesocarp. **Chemical Engineering Journal**, v. 161, n. 1-2, p. 99-105, 2010.

VILCHES, C.; GIORGI, A.; MASTRÁNGELO, M.; FERRARI, L. Non-point contamination homogenizes the water quality of Pampean streams. **Bulletin of environmental contamination and toxicology**, v. 78, n. 2, p. 147-151, 2011. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s00128-011-0312-1>>. Acesso em 04/03/2018.

VON GEMMINGEN, U. Adsorption. **Chemie Ingenieur Technik**, v. 75, n. 10, p. 1482-1486, 2003.

VON SPERLING, M. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - UFMG, 1. ed. 1995.

_____. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - UFMG, 4. ed. 2014.

WAHID, F.; MOHAMMADZAI, I. U.; KHAN, A.; SHAH, Z.; HASSAN, W.; ALI, N. Removal of toxic metals with activated carbon prepared from *Salvadora persica*. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. 2205-2212, 2017.

WAN NGAH, W. S.; HANAFIAH, M. A. K. M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. **Biosource Technology**, v. 99, p. 3935 – 3948, 2008.

WANG, Y.; GAO, H.; YEREDLA, R.; XU, H.; ABRECHT, M., Control of pertechnetate sorption on activated carbon by surface functional groups. **Journal of colloid and interface science**, v. 305, n. 2, p. 209-217, 2007.

WANG, L.; YAN, G. Adsorptive removal of direct yellow 161 dye from aqueous solution using bamboo charcoals activated with different chemicals. **Desalination**, v. 274, n. 1-3, p. 81-90, 2011.

WANG, T.; LIU, W.; XIONG, L.; XU, N.; NI, J. Influence of pH, ionic strength and humic acid on competitive adsorption of Pb(II), Cd(II) and Cr(III) onto titanate nanotubes. **Chemical Engineering Journal**, v. 215-216, p. 366-374, 2013.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of Sanitary Engineering Division ASCE**, v. 89, n. 2, p. 31-60, 1963.

WELLS, M. J. M.; MORSE, A.; BELL, K. Y.; PELLEGRIN, M-L.; FONON, L. J. Emerging Pollutants. **Water Environment Research**, v. 81, n. 10, p. 2211-2254, 2009. Disponível em: <<https://www.ingentaconnect.com/contentone/wef/wer/2010/00000082/00000010/art00042>>. Acesso em: 22/02/2018.

WITEK-KROWIAK, A.; SZAFRAN, R. G.; MODELSKI, S. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. **Desalination**, v. 265, n. 1-3, p. 126-134, 2011.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Exposure to cadmium**: a major public health concern. Switzerland, 2010. Disponível em: <<http://www.who.int/ipcs/features/cadmium.pdf>>. Acesso em: 22 mar. 2018.

_____. **Exposure to lead**: a major public health concern. 1. ed. Suíça: World Health Organization, 2010. Disponível em: <<http://www.who.int/ipcs/features/lead..pdf>>. Acesso em: 17 abr. 2018.

YANG, R. T. **Adsorbents**: fundamentals and applications. 1. ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 2003.

ZABOROWSKA, M.; KUCHARSKI, J.; WYSZKOWSKA, J. Remediation of soil contaminated with cadmium. **Journal of Elementology**, v. 20, n. 3, p. 769-784, 2015. Disponível em: <<http://jsite.uwm.edu.pl/articles/view/832/>>. Acesso em: 07/07/2018.

ZHOU, X.; YI, H.; TANG, X.; DENG, H.; LIU, H. Thermodynamics for the adsorption of SO₂, NO and CO₂ from flue gas on activated carbon fiber. **Chemical Engineering Journal**, v. 200 – 202, p. 399 – 404, 2012.

ZHOU, Y.; ZHANG, L.; CHENG, Z. Removal of organic pollutants from aqueous solution using agricultural wastes: a review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 212, p. 739-762, 2015.

ZOROVICH, M.; CLARO, A. P. C.; QUALHARELLO, I. R.; ZILIO, J. L. A.; ZUMPANO, S. A. **Cadeia Global de Valor**: Setor do Tabaco, 2017. 28 p. Disponível em: <<http://raia.espm.br/wp-content/uploads/2017/08/Setor-do-Tabaco.pdf>>. Acesso em: 29 out. 2018.

CAPÍTULO II – OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE TABACO COMERCIAL PARA REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS CONTAMINADAS COM CÁDMIO (Cd^{2+}) e CHUMBO (Pb^{2+}) UTILIZANDO DIFERENTES TÉCNICAS DE ATIVAÇÃO

RESUMO

Uma das maiores preocupações na atualidade diz respeito a conservação dos recursos naturais, em especial os recursos hídricos, em função da sua importância no desenvolvimento e manutenção dos ecossistemas e atividades humanas. Muitas são as possibilidades de remediação de águas, entretanto, a adsorção se destaca em virtude da sua eficiência e baixos investimentos, podendo ser realizada até por meio de material com elevado poder contaminante, como é o caso dos cigarros contrabandeados e apreendidos, transformados em carvões ativados. O presente trabalho objetiva transformar tabaco originado de cigarros contrabandeados em carvões ativados para aplicação na remediação de compartimentos hídricos contaminados por cádmio e chumbo. Para tal, foram desenvolvidos carvões sob diferentes métodos de ativação (térmica, física e química) e com diferentes agentes modificantes (NaOH , ZnCl_2 e H_3PO_4 a 1 mol L^{-1}), comparando-se a eficiência ao material *in natura*. Após a produção dos carvões ativados, estes foram caracterizados por meio da composição química, ponto de carga zero (pH_{PCZ}), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectros de infravermelho (FT-IR), porosimetria e avaliada a capacidade de remoção, por meio de estudos de dose e pH e de equilíbrio. A partir da caracterização química dos materiais foi possível verificar que o material T *in natura* apresenta concentrações de metais tóxicos, que mesmo após pirólise em elevadas temperaturas, mantiveram-se nas estruturas dos carvões. Além disso, as diversas ativações possibilitaram diferentes formações estruturais nos materiais, sendo verificadas estruturas tubulares e esponjosas, por meio das MEV's. Por meio do FT-IR observa-se a presença de diversos grupo funcionais e, especialmente, de carbonatos nos carvões, característica que favorece a adsorção de metais. Verificou-se que as soluções químicas ativantes alteraram o pH_{PCZ} dos carvões ativados. Identificaram-se como condições ótimas de adsorção dos íons Cd^{2+} e Pb^{2+} pH igual a 5,0, dose do adsorvente igual a 4 g L^{-1} e tempo de equilíbrio de 45 min para todos os materiais. Os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips se ajustaram satisfatoriamente aos dados experimentais, sugerindo adsorção em mono e multicamadas. Os materiais

desenvolvidos possuem potencial para remediação de águas contaminadas com Cd e Pb superior ao material *in natura*, sendo CT *in natura* + CO₂ e CT NaOH + CO₂ os melhores materiais na remediação de Cd e CT *Biochar* + CO₂ e CT ZnCl₂ + CO₂ os melhores materiais na remoção de Pb.

Palavras chave: Adsorção. Adsorventes alternativos. Descontaminação de recursos hídricos. Isotermas. Poluição hídrica. Sustentabilidade ambiental.

ABSTRACT

Nowadays one of the major concerns is the conservation of natural resources especially water resources in view of their importance in the development and maintenance of human ecosystems and activities. Many are the possibilities of water remediation, however, the adsorption stands out due to its efficiency and low investments and it can be carried out even by using material with high contaminating power, as is the case of cigarettes smuggled and seized, transformed into activated carbon. The present work aims to transform tobacco originating from smuggled cigarettes into activated carbons, and use it for application in the remediation of water compartments contaminated by cadmium and lead. In order to do this, different methods of activation (thermal, physical and chemical) and different modifying agents (NaOH, ZnCl₂, 1 mol L⁻¹ H₃PO₄) were developed, comparing the efficiency to the *in natura* material. After the production of activated carbons, the materials were characterized by chemical composition, zero load point (pH_{PCZ}), scanning electron microscopy (SEM), infrared spectra (FT-IR), porosimetry and the ability to remove the toxic metals by means of dose and pH studies. From the chemical characterization of the materials, it was possible to verify that the T *in natura* material presents concentrations of toxic metals that even after pyrolysis at high temperatures have remained in the structures of the carbons, moreover, the different activations allowed different structural formations in the materials and tubular and spongy structures were verified through SEMs. By FT-IR the presence of several functional groups and especially carbonates in the characteristic carbons favors the adsorption of metals. It was found that the chemical activating solutions altered the pH_{PCZ} of the activated carbons. It was identified as optimal adsorption conditions of Cd²⁺ and Pb²⁺ pH equal to 5.0, adsorbent dose equal to 4 g L⁻¹ and equilibration time of 45 min for all materials. The Langmuir, Freundlich and SIPS models fit satisfactorily to the experimental data, suggesting adsorption in mono and multilayer. The materials developed have potential for remediation of water contaminated with Cd and Pb higher than *in natura* material. Being CT *in natura* + CO₂ and CT NaOH + CO₂ the best materials in Cd removal and CT *Biochar* + CO₂ and CT ZnCl₂ + CO₂ the best material in Pb removal.

Keywords: Adsorption. Alternate Adsorbents. Decontamination of water resources. Isotherms. Water pollution. Environmental sustainability.

1. INTRODUÇÃO

A qualidade dos compartimentos ambientais é um assunto de grande importância e que vem sendo discutido em nível global, em função da sua influência na manutenção da vida na terra. Dentre os compartimentos ambientais que têm recebido mais atenção, destacam-se os recursos hídricos. Em função da importância e da preocupação com a qualidade da água, no ano de 2015, a Organização das Nações Unidas (ONU) lançou a Agenda 2030, que estabeleceu, dentre os 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), a garantia de água potável e saneamento (ONU, 2015).

Atualmente, dentre as principais atividades antrópicas que causam impacto aos recursos hídricos, destacam-se as ligadas ao setor industrial e agropecuário. Dentre os contaminantes liberados por essas atividades, responsáveis por impactar negativamente os recursos hídricos, os de maior importância são os metais tóxicos, que comprometem a integridade do ser humano e do meio ambiente (MAHMOOD e MALIK, 2014), uma vez que estes metais têm a capacidade de persistência nos diferentes compartimentos ambientais, em função da bioacumulação (TURAL, ERTAS e TURAL, 2016).

Devido a sua elevada toxicidade, o cádmio (Cd^{2+}) e o chumbo (Pb^{2+}) estão entre os metais que causam grandes danos aos seres humanos e ao meio ambiente (SOUZA, BACICURINSKI e DE FRANÇA, 2010).

Visando a descontaminação de águas, o processo de adsorção destaca-se como uma alternativa que apresenta grande potencial, uma vez que pode ser utilizada na remoção de poluentes, que possuam tanto composição orgânica, como inorgânica (GONÇALVES Jr. et al., 2016).

A utilização de carvão ativado comercial demanda um complexo processo de produção, o que o torna oneroso. Diante disso, o desenvolvimento de materiais alternativos, com baixo valor agregado torna-se um atrativo para realizar a descontaminação dos recursos hídricos (BARBOSA et al., 2014).

Dentre os materiais alternativos que podem ser utilizados, está o tabaco oriundo da apreensão de cigarros contrabandeados na região oeste do Paraná. A quantidade de cigarros apreendidas é grande e continua crescendo a cada ano, sendo seu destino usual a incineração do material. Entretanto essa destinação corrobora com contaminação do solo e poluição atmosférica.

Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi desenvolver carvões ativados por diferentes formatos de ativação a partir de cigarros contrabandeados e apreendidos, para remoção de Cd^{2+} e Pb^{2+} de águas contaminadas, por meio do processo de adsorção, bem como determinar as características adsorptivas dos carvões produzidos.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. OBTENÇÃO DO MATERIAL *IN NATURA* E DOS CARVÕES ATIVADOS

O tabaco utilizado neste estudo é oriundo da Receita Federal, por meio de apreensões realizadas na região Oeste do Paraná. O tabaco na sua forma *in natura* foi encaminhado ao Laboratório de Química Ambiental e Instrumental da Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, campus de Marechal Cândido Rondon, para posterior transformação em carvão ativado.

O tabaco foi seco em estufa de circulação forçada de ar a 65 °C, por um período de 24 h, triturado e peneirado para padronização do tamanho de partículas em peneiras de 14 e 65 mesh, obtendo-se, assim, partículas entre 0,212 a 1,40 mm.

Para realização da ativação térmica, foi realizada a pirólise do material em forno tubular (FT 1200 1Z, com dimensão interna de 120 x 300 mm) e controlador digital modelo FE50RPN, no qual a carbonização ocorreu somente sob fluxo contínuo do gás inerte N_2 e ausência de O_2 , até atingir temperatura pré-determinada de 750°C, por 60 min.

Para a ativação física, a carbonização ocorreu somente sob fluxo contínuo do gás inerte N_2 e ausência de O_2 , até atingir temperatura pré-determinada de 750°C. Após atingir a temperatura estabelecida, a ativação ocorreu somente sob fluxo contínuo do gás CO_2 , por 60 minutos. Em seguida, o material decantado foi submetido a lavagens com água ultrapura (até pH neutro) e, posteriormente, levado a estufa para secagem por 4 h a 110 °C (ROCHA et al., 2006).

Para realização da ativação química, foram aplicadas metodologias de uma e de duas etapas (RODRIGUEZ-REINOSO e MOLINA-SABIO, 1992). A primeira, denominada de etapa única, consistiu-se na adição de agentes químicos modificantes ao material *in natura*. Foram utilizadas soluções de ZnCl_2 , NaOH e H_3PO_4 , ambas a uma concentração de 1 mol L^{-1} .

A mistura contendo a solução química e o material a ser ativado ficaram por 6 h em contato direto sob agitação constante, a temperatura de 45 °C. Após o período

de 6 h, o material foi filtrado, submetido a lavagens com água ultrapura e, posteriormente, seco em estufa por 24 h a 65 °C. Após a ativação química foi realizada a ativação física.

A ativação química de duas etapas consiste em primeiro realizar a obtenção de material ativado termicamente a 500 °C sob fluxo contínuo do gás inerte N₂, por 60 min e após o processo de lavagem até pH neutro e secagem, o material foi ativado com soluções de ZnCl₂, NaOH e H₃PO₄ a uma concentração de 1 mol L⁻¹, seguindo a metodologia de ativação química de etapa única, e, novamente, pirolisado, sob ativação física.

No Quadro 1, são apresentados os adsorventes obtidos, a partir das ativações empregadas.

Quadro 1 - Descrição das siglas utilizadas para denominação dos carvões produzidos.

Sigla	Descrição
T <i>in natura</i>	Tabaco <i>in natura</i> sem ativação química e física.
CT <i>Biochar</i>	Carvão de tabaco ativado termicamente
CT <i>in natura</i> + CO ₂	Carvão de tabaco <i>in natura</i> com ativação física (CO ₂)
CT H ₃ PO ₄ + CO ₂	Carvão de tabaco ativado quimicamente (H ₃ PO ₄) e fisicamente (CO ₂)
CT ZnCl ₂	Carvão de tabaco ativado quimicamente (ZnCl ₂)
CT ZnCl ₂ + CO ₂	Carvão de tabaco ativado quimicamente (ZnCl ₂) e fisicamente (CO ₂)
CT NaOH	Carvão de tabaco ativado quimicamente com (NaOH)
CT NaOH + CO ₂	Carvão de tabaco ativado quimicamente (NaOH) e fisicamente (CO ₂)

Após a obtenção dos carvões ativados, o grau de carbonização (burn-off) dos materiais foi calculado de acordo com Soares (2001).

2.2. DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS ADSORVENTES MODIFICADOS

Os carvões ativados originados nos processos térmico, químico e físico, foram submetidos a caracterização química por meio da digestão nitroperclórica dos materiais adsorventes estudados, conforme descrito por AOAC (2012), e posteriormente, realizada a determinação das concentrações dos elementos químicos presentes na composição do material, por meio de espectrometria de absorção atômica, modalidade chama (WELZ e SPERLING, 2008).

2.3. CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES MODIFICADOS

As modificações dos adsorventes foram realizadas a partir da matéria prima *in natura* (tabaco), por meio da transformação em carvão ativado, com o objetivo de aumentar as características favoráveis à adsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} , tais como área de contato superficial, porosidade, número de sítios de adsorção, energia de sorção dos sítios, entre outros.

Após a realização das modificações dos adsorventes, alguns parâmetros inerentes aos adsorventes foram avaliados, dos quais pode-se citar: ponto de carga zero (pH_{PCZ}) (MIMURA et al., 2010, adaptado), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho (FT-IR) e determinação da porosimetria por meio dos modelos matemáticos de BET e BJH (Tabela 1), afim de caracterizar a favorabilidade ao processo adsortivo.

Tabela 1 - Modelos matemáticos lineares utilizados para porosimetria.

Modelos BET e BJH		
BET (BARRETT e JOYNER DE HALEND, 1951, adaptado).	$\frac{1}{v \left[\frac{p_0}{p} - 1 \right]} = \frac{c - 1}{v_m c} \left(\frac{p}{p_0} \right) + \frac{1}{v_m c}$	p e p_0 são o equilíbrio e a pressão de saturação de adsorventes à temperatura de adsorção, v é a quantidade de gás adsorvido e vm é a quantidade de gás adsorvido em monocamada, c é a constante BET, γ é a tensão superficial do nitrogênio líquido, $v1$ é o volume molar do líquido, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura (77 K), rm é o raio do menisco, e p/p_0 é a pressão relativa.
BJH (BRUNAUER, EMMETT eTELLER, 1938, adaptado).	$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\gamma v_1}{RT} \frac{1}{r_m}$	

2.4. AMOSTRAS DE ÁGUA

Para avaliação da capacidade de remediação dos carvões ativados em águas contaminadas, foi realizada a contaminação sintética das amostras de águas com os metais tóxicos, preparada a partir de padrões certificados diluídos em água ultrapura. As soluções de metais foram preparadas a partir de padrões certificados de Cd^{2+} , com sais de nitrato de cádmio [$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. P.A. $\geq 99,0$ % Sigma-Aldrich], e de Pb^{2+} , com sais de nitrato de chumbo [$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ P.A. $\geq 99,0$ %], e as concentrações foram definidas com base nas resoluções nº 357 de 2005 e nº 430 de 2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA (BRASIL, 2005, BRASIL, 2011a) e nº 2.914 de 2011 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2004, BRASIL, 2011b), que estabelecem os valores máximos permitidos de metais tóxicos e outros contaminantes em águas.

2.5. ESTUDOS ENVOLVENDO A DOSE ADSORVENTE E O EFEITO DO pH DO MEIO

Foram realizados estudos para avaliar a melhor dose de adsorvente e os efeitos do pH do meio, a fim de testar os adsorventes quanto a sua capacidade de adsorção, mediante contato com soluções monoelementares fortificadas com os íons de Cd^{2+} e Pb^{2+} , preparadas a partir de padrões certificados.

A partir das soluções monoelementares de 1.000 mg L^{-1} foram preparadas as soluções com as concentrações desejadas para cada estudo, tamponadas nos valores de pH pré determinados (Tabela 2), mediante adição de NaOH e HCl, ambas à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Para avaliar a influência da dose de adsorvente modificada e o pH das soluções realizou-se estudo em conjunto (estudo multivariável), pois os testes de massa e pH univariáveis não seriam capazes de determinar as possíveis interações entre os parâmetros citados. Para tal, foi empregado o Delineamento Central de Composto Rotacional (DCCR) (BARROS, BRUNS e SCARMINIO, 2010). Foram avaliadas as doses dos adsorventes no intervalo de 250 a 1250 mg, enquanto que o pH foi avaliado no intervalo entre 3,00 a 7,00.

A Tabela 2 demonstra a matriz do planejamento DCCR, apresentando os valores codificados e reais das variáveis massa de adsorvente e pH para cada configuração massa (mg) versus pH testada.

Tabela 2 - Matriz do planejamento em delineamento composto central rotacional - DCCR com quadruplicata no ponto central. (Massas: 200 a 1400 mg ou 4 g L^{-1} a 28 g L^{-1}).

Ensaio	X ₁	Massa (mg)	X ₂	pH
1	-1,00	396,39	-1,00	3,60
2	1,00	1103,61	-1,00	3,60
3	-1,00	396,39	1,00	6,40
4	1,00	1103,61	1,00	6,40
5	0,00	750,00	0,00	5,00
6	-1,41	250,00	0,00	5,00
7	0,00	750,00	1,41	7,00
8	1,41	1250,00	0,00	5,00
9	0,00	750,00	-1,41	3,00
10	0,00	750,00	0,00	5,00
11	0,00	750,00	0,00	5,00
12	0,00	750,00	0,00	5,00

Nota: X₁: codificação para a variável massa, X₂: codificação para a variável pH.

Foram adicionados 50 mL da solução monoelementar contendo Cd^{2+} e Pb^{2+} em erlenmeyers de 125 mL, com as massas dos adsorventes modificados (conforme

a Tabela 1), sendo estes posteriormente dispostos em sistema Dubnoff termostatizado com agitação constante à 200 rpm por 1,5 horas à 25 °C.

Após a realização do processo sortivo em sistema Dubnoff, as amostras foram filtradas e alíquotas retiradas para determinação das concentrações dos metais por EAA/Chama (WELZ e SPERLING, 2008).

A partir dos valores obtidos para a concentração no equilíbrio foi calculada a quantidade adsorvida no equilíbrio (Equação 1).

$$q = \frac{(C_o - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

Equação 1 - Sendo: Q é a quantidade de íon adsorvido por g de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), m é a massa do adsorvente utilizada (g), C_o corresponde a concentração inicial do íon (mg L^{-1}), C_e é a concentração do íon em solução no equilíbrio (mg L^{-1}) e V é o volume de solução utilizado (L).

Os resultados obtidos nos testes supracitados foram tabulados e avaliados segundo análise multivariada com auxílio do programa Statistica 5.0.

Segundo Schwantes (2014), a porcentagem de remoção de Cd^{2+} e Pb^{2+} foi calculada conforme a Equação 2:

$$\%R = 100 - \left(\frac{C_f}{C_o} \times 100 \right) \quad (2)$$

Equação 2 - Na qual: % R é a porcentagem de remoção do metal pelo adsorvente, C_f é a concentração final do metal (mg L^{-1}) e C_o é a concentração inicial do metal na solução (mg L^{-1}).

2.6. ESTUDOS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

A fim de avaliar a remoção de metais em soluções com concentrações elevadas desses elementos foram desenvolvidos estudos de equilíbrio, adotando-se a melhor dose de adsorvente obtido no estudo anterior. As amostras foram pesadas em erlenmeyers de 125 mL e acrescidas de 50 mL das soluções, em concentrações crescentes de Cd^{2+} e Pb^{2+} . As condições experimentais para este estudo também englobam o pH da solução contaminante de 5,00, temperatura do sistema constante de 25 °C e tempo de contato entre adsorvente e adsorvato de 90 min.

Nas condições físicas e químicas supracitadas foi avaliado o processo de adsorção dos metais mediante as seguintes concentrações: 5, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 300 mg L^{-1} , e os resultados obtidos avaliados pelos modelos lineares de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich e Sips (Tabela 3).

Tabela 3 - Modelos matemáticos lineares utilizados para testes de equilíbrio.

Modelos cinéticos de equilíbrio		
Langmuir (Langmuir 1918)	$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{C_m} + \frac{1}{K_L C_m C_e}$ $\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_{mb}} + \frac{C_{eq}}{q_m}$	C_e ou C_{eq} : concentração no equilíbrio, Q_e ou Q_{eq} : quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente, K_L ou q_{mb} e C_m : refletem corretamente a natureza do material adsorvente e podem ser usados para comparar o desempenho da adsorção, C_m ou q_m : capacidade máxima de adsorção, K_L ou q_{mb} : forças de interação adsorvente-adsorvente.
Freundlich (Freundlich 1906)	$\log q_{eq} = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_{eq}$	C_{eq} : concentração no equilíbrio, q_{eq} : quantidade adsorvida em equilíbrio por unidade de massa de adsorvente, K_f e n : parâmetros de Freundlich.
Dubinin-Radushkevich (Dubinin e Radushkevich 1947)	$\ln Q_{eq} = \ln Q_d - B d \varepsilon^2$ $\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_{eq}}\right)$	Q_{eq} : quantidade de íons adsorvidos por unidade de massa do adsorvente (mol g^{-1}), Q_d : capacidade de adsorção (mol L^{-1}), B_d : coeficiente relacionado à energia de sorção ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$), ' ε ': potencial de Polanyi, R : constante universal dos gases ($\text{KJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), T : temperatura (K), C_{eq} : concentração de equilíbrio em fase líquida (mol L^{-1}).
Sips (Sips 1948)	$\ln \left(\frac{Q_{eq}}{Q_{max} - Q_{eq}}\right) = \frac{1}{n} \ln C_{eq} + \frac{1}{n} \ln K_L$	Q_{eq} é a quantidade do íon adsorvida por unidade de massa do adsorvente (mol g^{-1}), Q_{max} é a capacidade máxima de adsorção (Langmuir) (mg g^{-1}), n relaciona-se a heterogeneidade do material adsorvente (Freundlich), e K_L é a constante relacionada as forças de interação entre adsorvente e adsorvato.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. GRAU DE CARBONIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Após o preparo e carbonização os valores de *burn-off* foram calculados e são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Resultado do grau de carbonização dos materiais ativados termicamente, fisicamente e quimicamente tendo como material precursor o tabaco.

Material	Burn-Off (%)
CT <i>Biochar</i>	69,52
CT <i>in natura</i> + CO ₂	57,90
CT H ₃ PO ₄ + CO ₂	37,38
CT ZnCl ₂	55,13
CT ZnCl ₂ + CO ₂	54,43
CT NaOH	56,15
CT NaOH + CO ₂	43,18

Conforme pode ser observado na Tabela 4, o grau de carbonização dos materiais variou entre 37,38 % para o material CT H₃PO₄ + CO₂ à 69,52 % para o material CT *Biochar* (ativação térmica). De acordo com Soares (2001), o material

precursor, bem como as ativações empregadas influenciam diretamente na estrutura e características do material ao final do processo. De modo semelhante, a rentabilidade do material, expressa pelo índice “burn-off”, relaciona-se diretamente ao material precursor e ao método de ativação estabelecido. O mesmo autor ainda cita que a rentabilidade de carvões ativados, após a carbonização, varia em média entre 40 a 80 %.

3.2. DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS ADSORVENTES

A Tabela 5 apresenta os teores médios dos elementos químicos constituintes dos adsorventes.

Tabela 5 - Resultado da análise química realizada nos adsorventes avaliados.

Adsorventes	P	K	Ca	Mg	Cu	Zn	Mn	Fe	Cd	Pb	Cr
	----- g Kg ⁻¹ -----					-----mg kg ⁻¹ -----					
T <i>in natura</i>	5,92	44,80	26,10	5,88	10,00	19,00	175,67	283,00	<LQ	26,67	<LQ
CT <i>in natura</i> + CO ₂	<LQ	115,15	71,40	16,95	31,00	339,00	555,00	963,00	20,00	61,00	25,00
CT H ₃ PO ₄ + CO ₂	4,96	3,85	14,70	3,30	47,00	407,00	136,00	805,00	1,00	2,00	75,00
CT ZnCl ₂	13,54	4,68	14,00	5,40	3,00	319,00	304,00	250,00	0,00	43,00	<LQ
CT ZnCl ₂ + CO ₂	1,87	3,90	32,65	5,15	91,00	165500,00	294,00	1002,00	4,00	41,90	35,00
CT NaOH	7,67	14,65	61,70	7,20	11,00	5,00	317,00	626,00	3,00	97,00	<LQ
CT NaOH + CO ₂	<LQ	12,05	41,80	15,60	23,00	404,00	633,00	806,00	4,00	90,00	36,00
CT <i>Biochar</i>	6,99	138,67	63,33	16,13	30,00	47,00	534,67	812,00	<LQ	57,67	<LQ

Nota: LQ (limites de quantificação): K = 0,01, Ca = 0,005, Mg = 0,005, Cu = 0,005, Fe = 0,01, Mn = 0,01, Zn = 0,005, Cd = 0,005, Pb = 0,01, Cr = 0,01 (mg kg⁻¹).

Os resultados apresentados na Tabela 5, implicam uma alteração na concentração de elementos no carvão, quando comparado ao material inicial, sendo observado aumento nos teores de P, Ca, Mg, Cu, Fe, Mn, Pb e redução de Zn e K, quando ativado com NaOH. Por outro lado, quando ativado com ZnCl₂ é possível constatar o aumento na concentração de P, Zn, Pb e redução de K, Ca, Mg, Cu e Fe.

Alterações na composição dos adsorventes também foram observadas por Schwantes et al. (2018a), ao realizar modificações químicas com H₂SO₄, NaOH e H₂O₂, em diferentes biomassas vegetais. De acordo com Ramos et al. (2009) a volatilização de componentes durante a carbonização do material, após a ativação química, é responsável pelo alto teor de carbono no produto final. Portanto, de maneira semelhante, o aumento ou redução da concentração dos teores dos elementos químicos do material adsorvente pode estar relacionado a volatilização dos mesmos.

Além disso, soluções químicas ativantes podem extrair ou modificar parte dos elementos químicos modificantes. Outro fator que pode ter influenciado na grande variação da concentração dos diferentes elementos químicos é a realização da lavagem até pH neutro após a ativação química e após a carbonização (SCHWANTES et al., 2018b; NACKE et al., 2017).

3.3. DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO (pH_{PCZ})

Foi determinado o pH correspondente ao ponto de carga zero (pH_{PCZ}) para os adsorventes estudados. Conforme ilustrado na Figura 1, podem ser observados os seguintes pH_{PCZ}'S para os adsorventes: 5,40 para *T in natura*, 10,39 para *CT Biochar*, 11,11 para *CT in natura + CO₂*, 9,59 para *CT H₃PO₄ + CO₂*, 7,74 para *CT ZnCl₂*, 9,05 para *CT ZnCl₂ + CO₂*, 12,84 para *CT NaOH* e 10,86 para *CT NaOH + CO₂*.

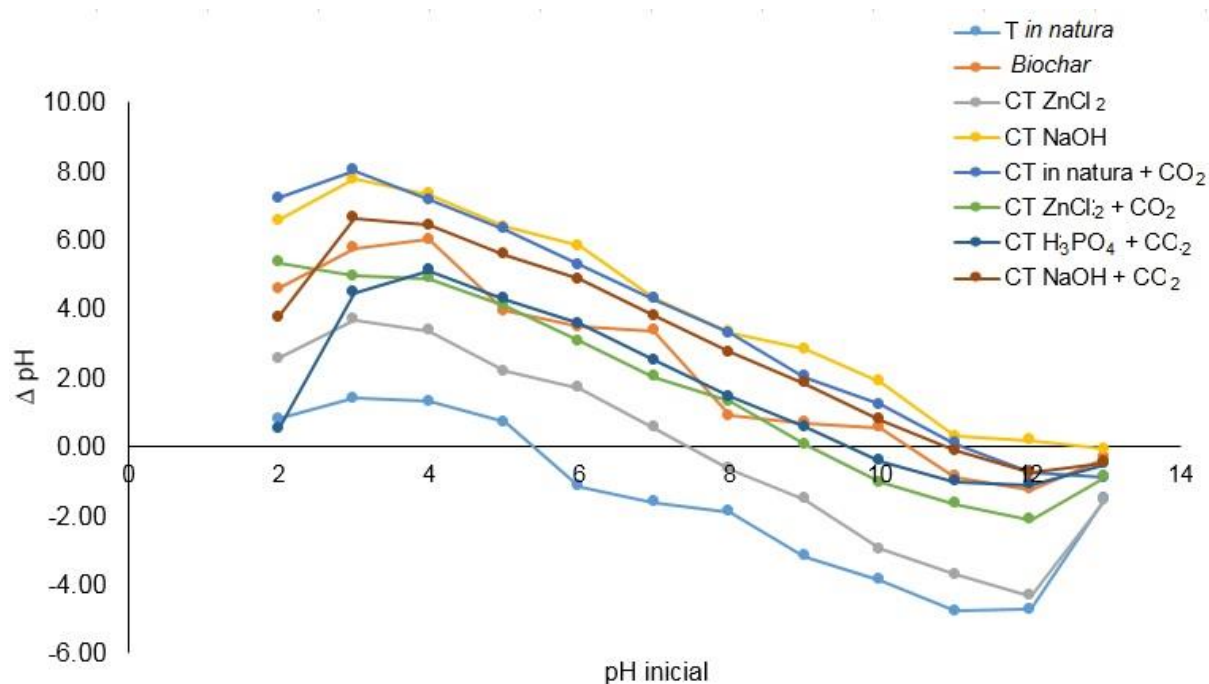


Figura 1 - pH_{PCZ} para os adsorventes avaliados.

Fonte: a autora.

O adsorvente, ao entrar em contato com a solução líquida com pH inferior ao pH_{PCZ}, terá sua superfície carregada positivamente, sugerindo a preferência por adsorção de ânions pelos sítios ativos formados, em função da protonação e desprotonação de grupos na superfície dos materiais.

De igual maneira, em soluções aquosas com um pH superior ao pH_{PCZ}, a superfície adsorvente é carregada negativamente, absorvendo, preferencialmente, mais cátions que ânions, processo que pode ser explicado pela atração eletrostática

entre a carga elétrica gerada na superfície do adsorvente e o grupo aniônico ou catiônico da solução (MIMURA et al., 2010, TAGLIAFERRO et al., 2011).

É importante salientar que a obtenção de carvão ativado por meio de diferentes ativações químicas provocou grande alteração no pH_{PCZ} quando comparados ao pH_{PCZ} do material precursor T *in natura*.

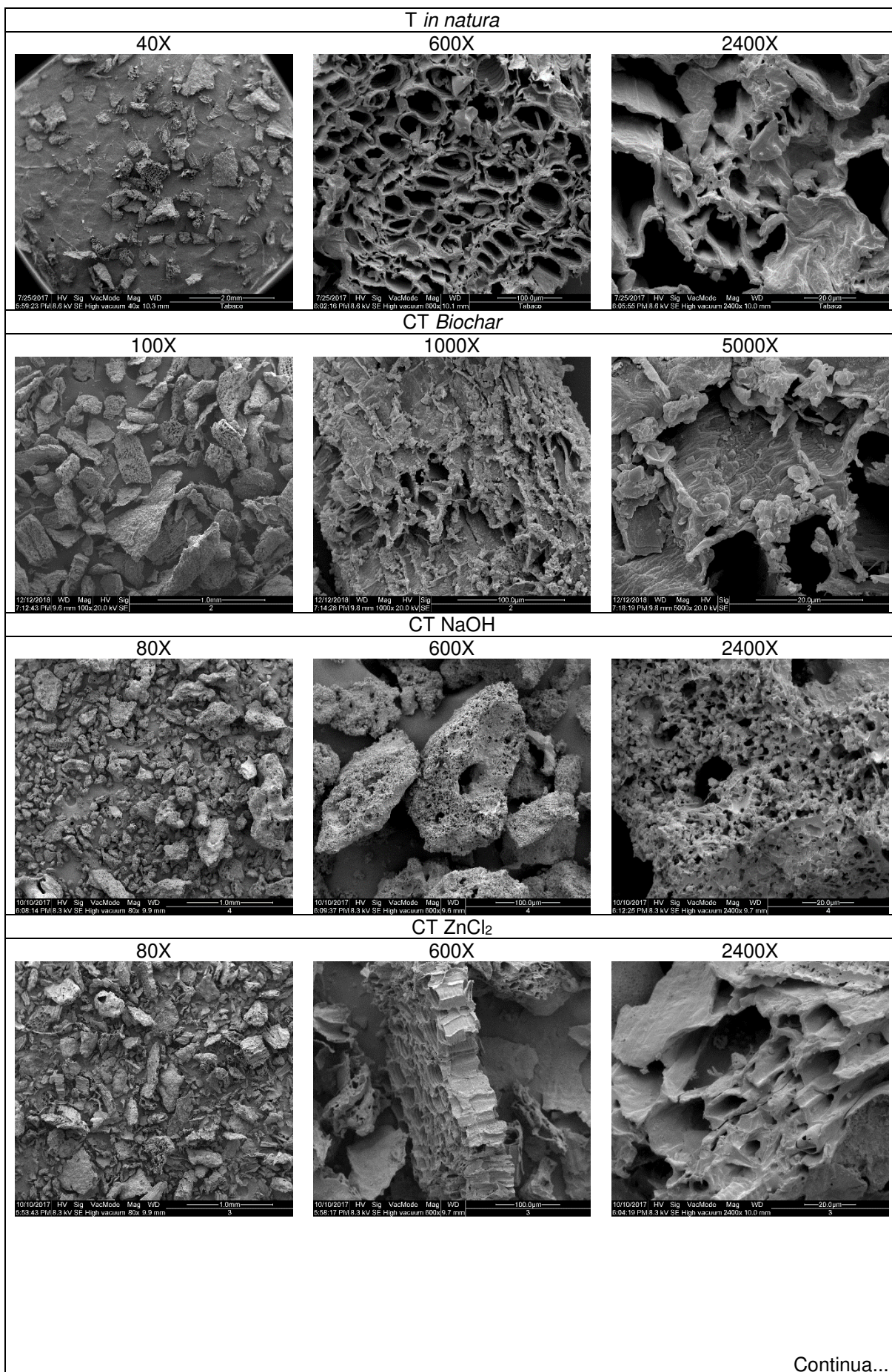
Nacke et al. (2017) obtiveram diferentes pH_{PCZ} em biossorventes oriundos de diferentes estruturas de *Jatropha curcas* L. Já Bohli et al. (2015), ao produzir carvão ativado de caroço de azeitona, obteve pH_{PCZ} bastante inferior ao encontrados no presente estudo. Isso demonstra a grande variação do pH_{PCZ} do adsorvente, em função do material de origem, do processo utilizado para obtenção do adsorvente, inclusive, em função do tipo de ativação adotados que caracterizarão o material e poderão alterar parte da sua estrutura (SHAFEEYAN e DAUA, 2010).

Como observado na Figura 1, diferentes técnicas utilizadas para ativação dos carvões ocasionaram modificações, alterando o pH_{PCZ} nos adsorventes. Desta forma, tanto o T *in natura*, quanto os carvões ativados, possivelmente apresentam preferência na adsorção de ânions, uma vez que apresentaram pH_{PCZ} superior ao pH da solução (pH: 5,00). Contudo, a adsorção não depende apenas de características de pH_{PCZ} , ou seja, para que o processo adsorptivo ocorra, outras características também podem ser determinantes, como, por exemplo, porosimetria e grupamentos funcionais presentes na superfície do material.

Vale destacar que a determinação do pH_{PCZ} permite uma previsão da capacidade de adsorção, em função de características da superfície do material (PINTOR et al., 2013). No entanto, outros fatores também podem exercer influência sobre o processo de adsorção, dentre eles a porosimetria e a presença de grupos funcionais na superfície do adsorvente e o raio iônico do contaminante.

3.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Na Figura 2 são apresentadas as micrografias de varredura eletrônica (MEV) em diferentes aproximações para o material *in natura* e os adsorventes modificados (carvões ativados).



Continua...

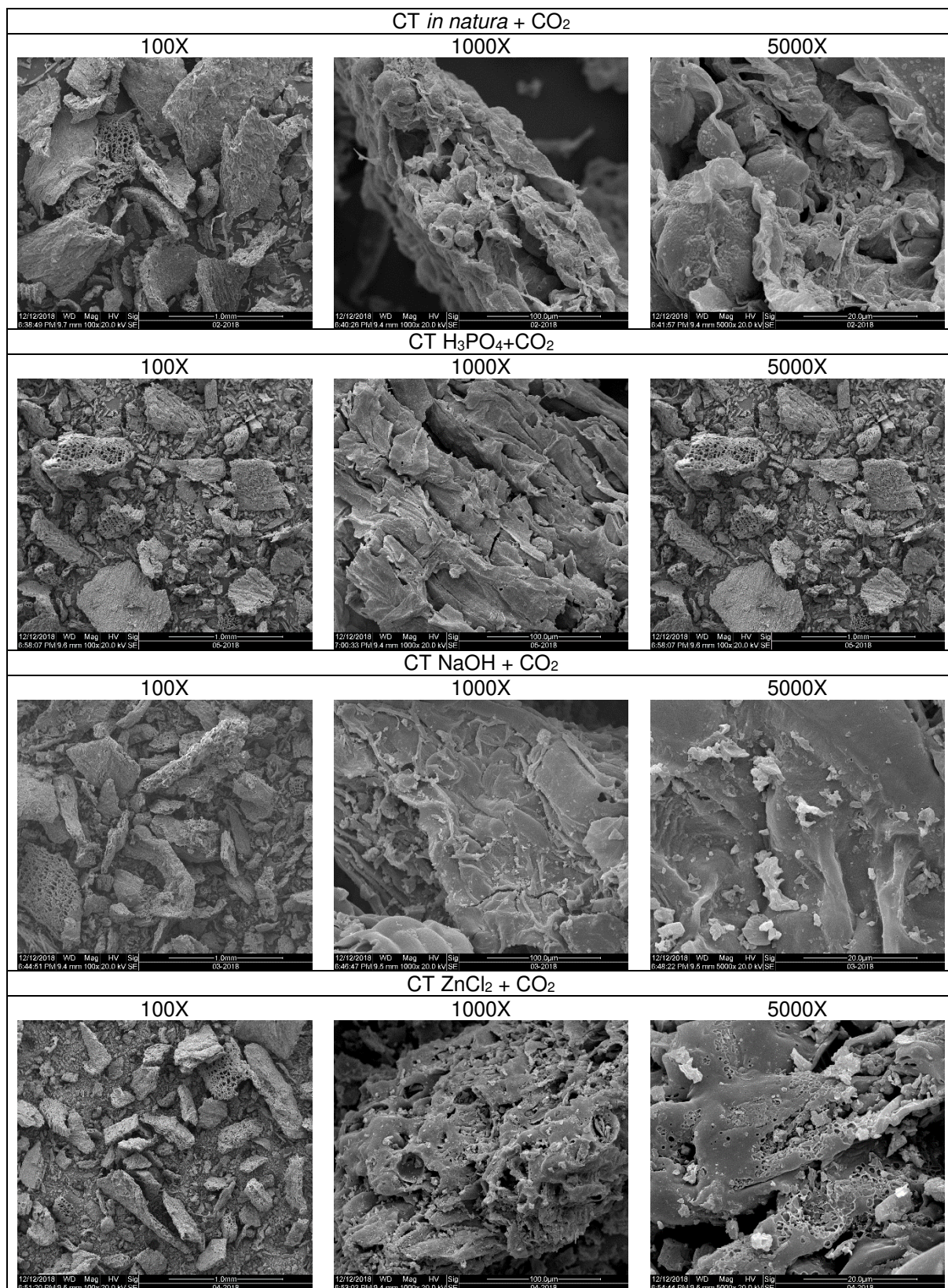


Figura 2 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para os diferentes estudos em aproximações de 40, 80, 100, 600, 1000, 2400 e 5000 vezes.

A visualização das amostras obtidas por meio de MEV indicam elevadas variações sobre a morfologia da superfície dos adsorventes. Os adsorventes T *in*

natura, CT *Biochar* e CT $ZnCl_2$ apresentam estruturas tubulares com certo aspecto regular, com cavidades assimétricas, semelhante ao observado por Ibrahim et al. (2016) em carvão ativado com KOH, a partir de plantas aquáticas (*Ulva lactuca*).

Já os carvões ativados CT NaOH, CT *in natura* + CO_2 , CT H_3PO_4 + CO_2 , CT NaOH + CO_2 e CT $ZnCl_2$ + CO_2 apresentaram estruturas irregulares e heterogêneas, apresentando também aspecto esponjoso, sendo o mesmo verificado por Nacke et al. (2017) e Schwantes et al. (2018) em biossorventes oriundos de *Jatropha curcas* L. e cascas de mandioca e pinus. Segundo Nacke et al. (2017), tal característica pode indicar boa capacidade de adsorção do material.

3.5. ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DOS ADSORVENTES (FT-IR)

De acordo com a Tabela 6 é possível inferir que, nos espectros observados na Figura 3, as bandas encontradas próximas a 3400 nm^{-1} sugerem a presença de vibrações de estiramentos O-H, devido a presença de água. Já as bandas com valores entre 2361 e 2356 encontrados para os adsorventes T *in natura*, CT *Biochar*, CT *in natura* + CO_2 , CT H_3PO_4 + CO_2 , CT $ZnCl_2$ + CO_2 , CT NaOH + CO_2 indicam estiramento vibracional C=O, sugerindo a presença de diferentes moléculas isotópicas de CO_2 formadas em reações.

Nos materiais T *in natura* e CT $ZnCl_2$ é possível observar estiramento vibracional C-C, com a presença de bandas em 1623 nm^{-1} , que podem ser atribuídas a presença de grupos funcionais carbonila e carboxila. Para os adsorventes CT NaOH, CT *in natura* + CO_2 , CT H_3PO_4 + CO_2 , CT $ZnCl_2$ + CO_2 e CT NaOH + CO_2 foram encontradas bandas entre 1445 a 1400 nm^{-1} , sugerindo a presença de estiramentos vibracionais C-H, preconizando a presença de lipídios, polissacarídeos e proteínas.

Tabela 6 - Principais bandas no espectro de infravermelhos na região entre 722 e 3382 cm^{-1} .

Comprimento de onda (cm^{-1})	Vibração	Grupo funcional ou componente
3449 a 3382	O-H	Grupos hidroxilos ligados e não ligados, Água ^{1,2}
2361 a 2356	C=O	Diferentes moléculas isotópicas de CO_2 formadas em reações ³
1623	C-C	Ácidos nucleicos (grupos carbonilo e carboxilo) ⁴
1445 a 1400	C-H	Lipídios (ácidos graxos), Polissacarídeos (pectina), Proteínas ⁵
1057 a 1038	C-O	Grupos funcionais presentes na lignina (aminas, hidroxilas) ¹
874 a 722	C-O	Carbonato ⁶

Fonte: ¹Dovbeshko et al. (2002), ²Feng et al. (2011), ³Boccuzzi et al. (1998), ⁴Chiriboga et al. (1998), ⁵Schulz e Baranska, (2007), ⁶Smidt e Meissl, (2007).

Com exceção dos adsorventes CT *Biochar* e CT *in natura* + CO₂ é possível observar em todos os demais a presença de bandas entre 1038 e 1057 nm⁻¹ referentes aos estiramentos vibracionais C-O, que pode ser atribuída a presença de hidroxilas e aminas presente no material de origem lignocelulósico do tabaco. Tal característica é de grande importância uma vez que favorece a interação entre o íon metálico e a superfície do adsorvente (NGAH e HANAFIAH, 2008).

As degradações entre 874 nm⁻¹ e 722 nm⁻¹ apresentadas na Figura 3, evidenciam a presença de C-O, sugerindo a presença de carbonatos nos adsorventes CT ZnCl₂, CT NaOH, CT *in natura* + CO₂, CT H₃PO₄ + CO₂, CT ZnCl₂ + CO₂ e CT NaOH + CO₂, um aspecto bastante positivo, uma vez que este grupo pode atuar na retenção dos íons metálicos (HE et al., 2015; SABER-SAMANDARI et al., 2014).

Observa-se que, ao comparar os espectros de infravermelho do material T *in natura* com os carvões ativados, muitos dos grupamentos existentes no material T *in natura* também estão presentes nos carvões ativados, demonstrando que o material modificado apresenta muitos dos mesmos grupamentos funcionais do seu precursor, com exceção da formação de carbonatos exclusivamente nos carvões ativados.

Desta maneira, os resultados obtidos nos espectros de infravermelho corroboram com a hipótese de que a transformação do tabaco *in natura* em carvão ativado foi eficaz na modificação do material, sugerindo a formação de novos sítios ativos, como por exemplo os carbonatos presentes nos carvões ativados.

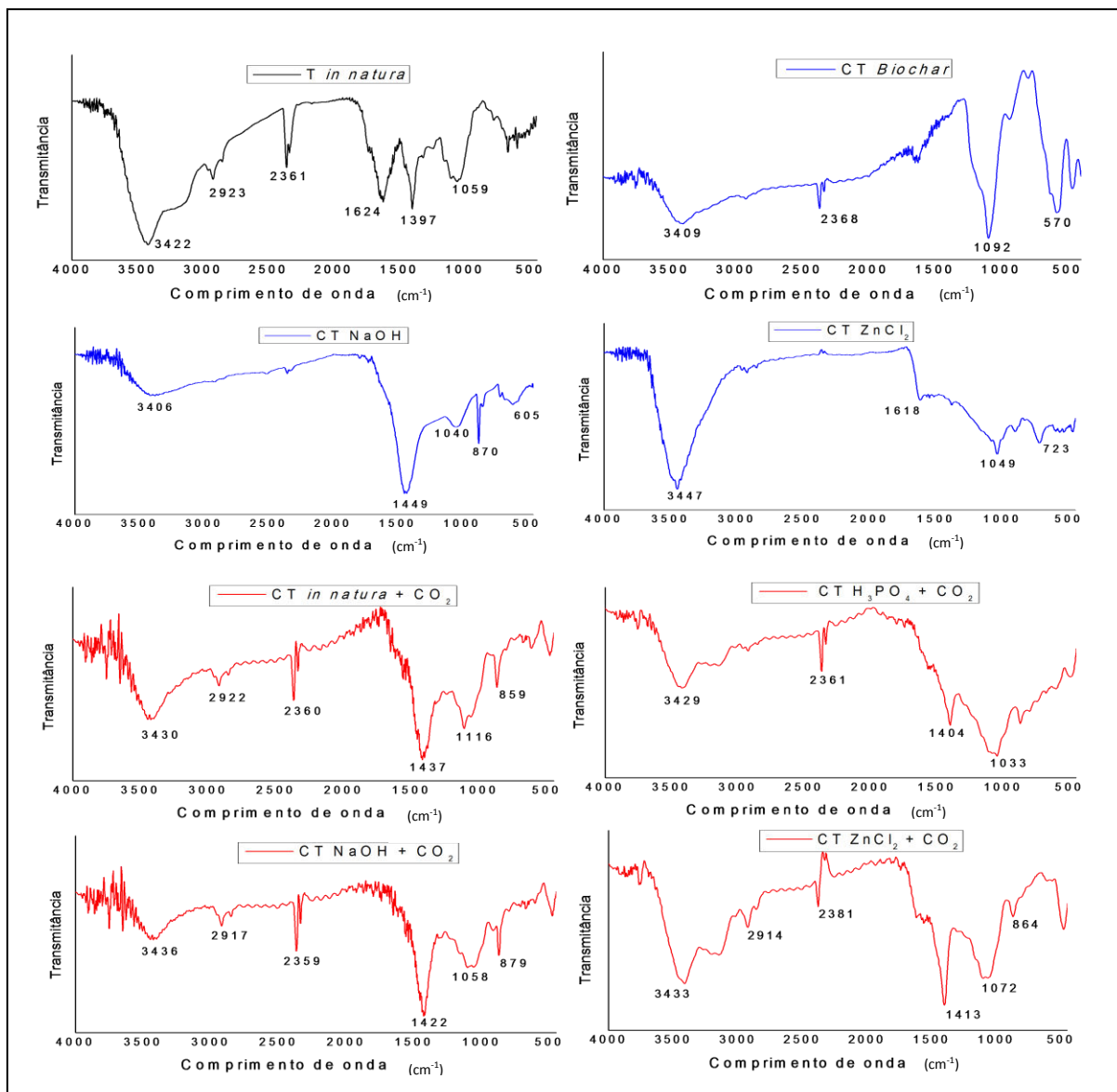


Figura 3 - Análise de espectro infravermelho de 4000 a 400 nm^{-1} para os adsorventes avaliados. **Nota:** Coloração preta indica material *in natura* (precursor); Coloração azul indica os materiais com ativação térmica e química; Coloração vermelha indica os materiais com ativação térmica, física e química.

3.6. POROSIMETRIA DOS ADSORVENTES (BET E BJH)

A Tabela 7 apresenta os resultados da caracterização textural dos adsorventes estudados, a qual foi realizada para indicar a acessibilidade dos analitos ao interior do material.

Na Tabela 7, é possível observar que a área superficial encontrada para o tabaco *in natura* ($0,27 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) apresenta valor similar a outros adsorventes *in natura* presentes na literatura, como encontrado por Penha et al. (2016) $1,13 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ em casca de arroz e por Oliveira e Franca (2011) $0,46 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ em farelo de arroz.

Tabela 7 - Caracterização da porosimetria dos adsorventes estudados (BET e BJH).

Material	Parâmetros		
	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Volume de poro (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro de poro (nm)
T <i>in natura</i>	0,27	0,0008	2,18
CT <i>Biochar</i>	83,60	0,0213	1,68
CT <i>in natura</i> + CO ₂	2,39	0,0090	1,54
CT H ₃ PO ₄ + CO ₂	106,80	0,0296	1,68
CT ZnCl ₂	479,40	0,0601	1,67
CT ZnCl ₂ + CO ₂	46,97	0,0961	1,67
CT NaOH	76,61	0,0525	1,90
CT NaOH + CO ₂	103,40	0,0285	1,67

Por outro lado, é possível observar o aumento da área superficial dos carvões ativados. Esse aumento corrobora com a máxima de que uma das vantagens em produzir carvão ativado é o aumento da área superficial dos materiais, o que favorece a adsorção. Todos os adsorventes apresentaram área superficial superior ao adsorvente T *in natura*, sendo que CT ZnCl₂, material com a maior área superficial, apresentou valor 1775 vezes maior na área superficial, em relação ao material precursor.

Ibrahim, Hassan e Azab (2016) obtiveram valores similares aos encontrados para CT ZnCl₂ ao produzir carvão ativado produzido a partir da planta aquática *Ulva lactuca* (345,40 m² g⁻¹). É válido ressaltar que estes valores são inferiores, quando comparados aos valores obtidos para carvão ativado comercial (894,00 m² g⁻¹) (Merk®). No entanto, Bohli et al. (2015) encontraram em carvão ativado a partir de caroço de azeitona valores de área superficial inclusive superiores ao carvão comercial, chegando a 1194 m² g⁻¹.

No que se refere ao volume de poros, é possível observar aumento significativo nos carvões ativados, quando comparados ao material precursor T *in natura*. O adsorvente T *in natura* (0,0008 cm³ g⁻¹) apresentou volume de poros semelhante ao observado por Penha et al. (2016) em cascas de arroz (0,0019 cm³ g⁻¹) e Schwantes et al. (2018a) em casca de mandioca modificada com NaOH (0,0015 cm³ g⁻¹).

Já os carvões ativados apresentaram volume de poros de maneira geral, inferiores aos encontrados por Ibrahim et al. (2016), que obteve valores de 0,320 cm³ g⁻¹ para carvão ativado de *Ulva lactuca* e 0,108 cm³ g⁻¹ e para biossorvente de *Ulva lactuca*.

Quanto ao diâmetro de poro, observa-se sua redução nos carvões ativados, em comparação ao material precursor T *in natura*. É importante ressaltar que o

Os resultados apresentados na Tabela 8 evidenciam diferença estatística em nível de 5% de significância, para a fonte de variação Massa, tanto no modelo linear, quanto no quadrático, demonstrando que o processo de adsorção de Cd^{2+} , para todos os adsorventes estudados, depende intimamente da quantidade de adsorvente disponível; entretanto, não depende do pH da solução na faixa estudada.

A Figura 4 apresenta as superfícies de resposta para a remoção de Cd, para os adsorventes estudados, mediante doses crescentes de adsorvente e faixa de pH da solução contaminante.

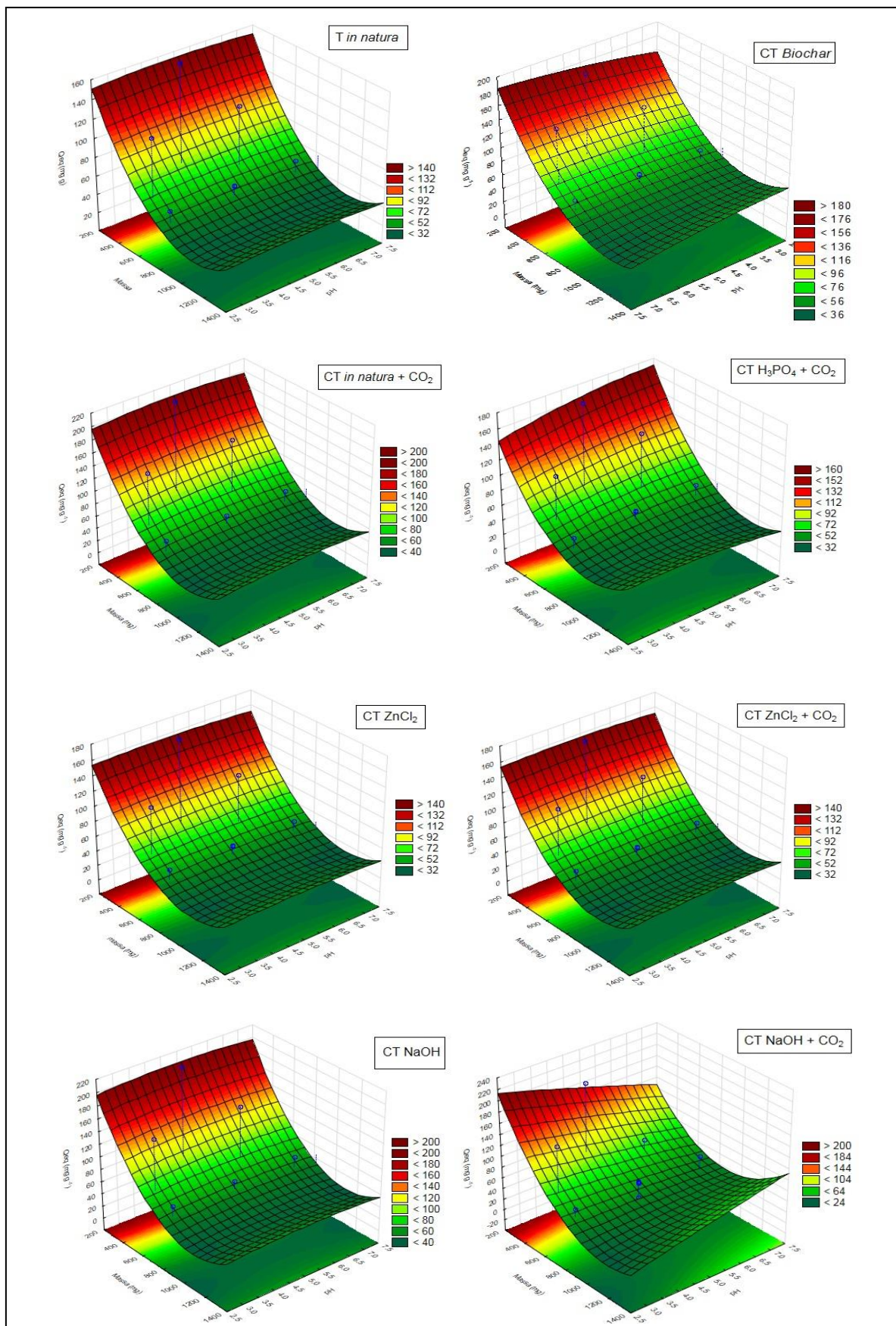


Figura 4 - Superfícies de resposta para remoção de Cd²⁺ em função da dose adsorvente (Massas: 200 a 1400 mg ou 4 g L⁻¹ a 28 g L⁻¹) e efeito do pH da solução contaminante, condições experimentais de 1,5 h, 200 rpm à 25 °C.

Na Tabela 9, são apresentados os valores obtidos para análise de variância pelos ensaios de acordo com os níveis propostos pelo DCCR, previstos para a influência das doses de adsorvente e influência do pH da solução na remoção de Pb^{2+} .

Tabela 9 - Análise de Variância (ANOVA) do modelo previsto para influência das doses de adsorvente e influência do pH da solução na remoção de Pb^{2+}

Causas de variação (CV)	Graus de liberdade (GL)	Quadrados médios							
		T <i>in natura</i>	CT <i>Biochar</i>	CT <i>in natura</i> + CO ₂	CT H ₃ PO ₄ + CO ₂	CT NaOH	CT NaOH + CO ₂	CT ZnCl ₂	CT ZnCl ₂ + CO ₂
Massa (L)	1	9041,788**	18553,782**	18394,369**	3160,528**	18146669**	14552,116**	6034,788**	9756,995**
Massa (Q)	1	1491,599**	3934,619**	3941,669**	514,707**	3933,435**	2278,759**	424,394**	1172,436**
pH (L)	1	1,910	0,06	2,01	169,297	0,149	0,038	0,028	31,155
pH (Q)	1	0,137	12,33	18,9	91,999	31,052	0,286	0,331	21,463
Massa x pH	1	6,625	1,00	0,95	4,803	123,813	0,137	0,1892	79,463
Resíduos	6	21,352	99,46	107,1	28,511	926,305	10,711	10,292	33,27
Total	11								

De modo semelhante aos resultados observados para Cd^{2+} , os dados também evidenciam diferença estatística em nível de 5% de significância, para a fonte de variação Massa (modelos linear e quadrático), demonstrando que o processo de adsorção de Pb^{2+} para todos os adsorventes depende intimamente da quantidade de adsorvente disponível, entretanto, não depende do pH da solução na faixa estudada.

A Figura 5 apresenta as superfícies de resposta para a remoção de Pb^{2+} , para os adsorventes estudados, mediante doses crescentes de adsorvente e faixa de pH da solução contaminante, onde é possível observar que para todos os adsorventes avaliados o pH, na faixa estudada, não influenciou no processo de adsorção de Pb^{2+} . Como já citado anteriormente, apresenta-se como resultados bastante positivo.

A maior capacidade de remoção de Pb^{2+} , foi observada com a menor quantidade de material disponibilizada (4 g L⁻¹). O que também é bastante positivo, pois evidencia que até mesmo em dosagens consideradas baixas pela literatura, a remoção é significativa.

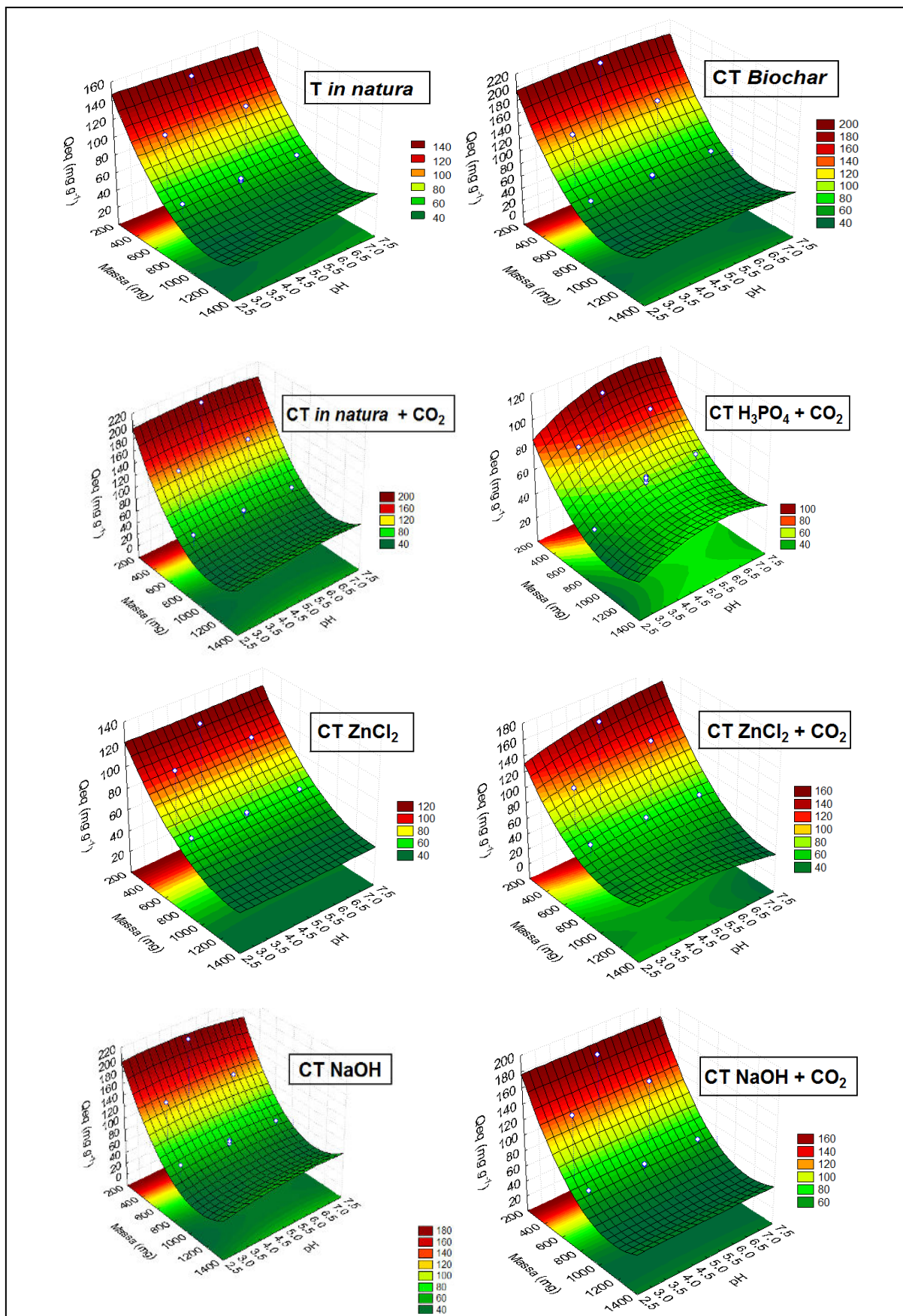


Figura 5 - Superfícies de resposta para remoção de Pb^{2+} em função da dose adsorvente (Massas: 200 a 1400 mg ou 4 g L^{-1} a 28 g L^{-1}) e efeito do pH da solução contaminante, condições experimentais de 1,5 h, 200 rpm à 25 °C.

É válido ressaltar que, em determinados casos, é possível observar a diminuição da capacidade de remoção do contaminante, em função do aumento da disponibilidade do adsorvente, uma vez que a formação de aglomerados no material pode reduzir a área de superfície total e, portanto, o número de sítios ativos disponíveis para o processo (BARROS, BRUNS e SCARMINIO, 2010; EL-SADAAWY e ABDELWAHAB, 2014).

Outro aspecto importante é a variação da capacidade máxima de adsorção (Q_{eq}) observada para cada adsorvente, fato que enaltece a diversidade de interações entre adsorvente e adsorvato e sua influência no potencial de remoção de contaminantes (RODRIGUEZ et al., 2018).

A Figura 6 ilustra as porcentagens de remoção de Cd^{2+} e Pb^{2+} dos materiais, nos diferentes ensaios de massa e pH. Vale ressaltar que, ainda que em estudo preliminar, observa-se que independentemente da condição, os materiais que apresentaram maior porcentagem de remoção para cádmio foram CT *Biochar*, CT *in natura* + CO_2 e CT NaOH, já os materiais com maior remoção de Pb^{2+} foram CT *Biochar*, CT *in natura* + CO_2 , CT $ZnCl_2$ + CO_2 , CT NaOH e CT NaOH + CO_2 . Todos esses materiais se sobressaíram, em comparação aos dados observados para o material T *in natura*, tanto para Cd^{2+} quanto para Pb^{2+} .

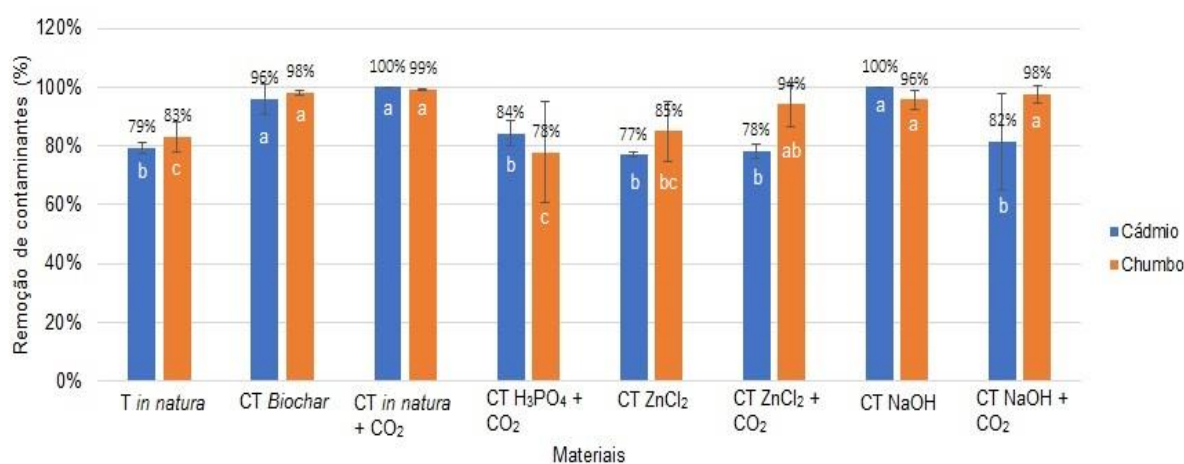


Figura 6 - Porcentagem de remoção de Cd^{2+} e Pb^{2+} nos adsorventes estudados nas condições de massa variando de 200 a 1400 mg e pH igual a 5,0.

Nota: Médias seguidas com a mesma letra na coluna não diferem umas das outras estatisticamente em nível de 5 % de probabilidade pelo teste de Tukey.

3.8. EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Na Tabela 10 são apresentados os parâmetros referentes aos modelos lineares de equilíbrio de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R) e Sips, para os testes de equilíbrio com Cd^{2+} e os adsorventes estudados.

Tabela 10 - Parâmetros lineares de equilíbrio de adsorção para os modelos de Langmuir, Freundlich, D-R e Sips para remoção de Cd^{2+} .

Parâmetros	Adsorventes							
	Langmuir	T <i>in natura</i>	CT Biochar	CT <i>in natura</i> + CO ₂	CT H ₃ PO ₄ + CO ₂	CT ZnCl ₂	CT ZnCl ₂ + CO ₂	CT NaOH
Qm (mg g ⁻¹)	135,1351	69,9301	78,7402	44,4444	62,8931	46,0829	20,6186	82,6446
K _L (L mg ⁻¹)	0,0137	0,2843	1,0855	0,0837	0,0191	0,2427	5,2717	0,3548
R ²	0,973	0,994	0,968	0,995	0,906	0,996	0,982	0,965
Freundlich								
Kf (mg g ⁻¹)	1,8344	4,4453	13,5114	3,2659	3,4898	1,3065	13,475	20,4644
n	1,0892	1,043	1,1358	1,4598	0,8994	0,9417	0,4892	2,0868
R ²	0,993	0,955	0,963	0,995	0,995	0,945	0,713	0,972
D-R								
Qd (mol L ⁻¹)	0,0102	0,0017	0,003	0,0011	0,0096	0,0009	0,000000616	0,0033
E (KJ mol ⁻¹)	7,8567	8,2761	13,8675	11,7851	6,9673	14,7442	8,6387	11,4708
R ²	0,998	0,969	0,946	0,996	0,994	0,962	0,833	0,935
Sips								
n	0,5816	1,0187	0,7405	1,2384	0,6527	0,7492	0,4516	0,3689
K _s	0,017	0,321	0,720	0,048	0,023	0,035	1,482	0,165
R ²	0,974	0,966	0,978	0,990	0,973	0,960	0,772	0,958

Nota: Qm (mg g⁻¹): capacidade máxima de adsorção, K_L ou b (L mg⁻¹): constante relacionada com as forças de interação adsorvente/adsorvato, R²: coeficiente de determinação, Kf (L mg g⁻¹): relacionado com a capacidade de adsorção, n: relacionado com a heterogeneidade do sólido, Qd: capacidade máxima de adsorção, E: energia média de sorção; n relaciona-se a heterogeneidade do material adsorvente, e K_s é a constante de Sips. O tempo de equilíbrio foi de 45 minutos e o pH das soluções contaminantes = 5,0.

Os resultados observados para os estudos de equilíbrio com Cd^{2+} , apresentados na Tabela 10, demonstram que o modelo de Langmuir apresentou ajustes satisfatórios (R²), com valores próximos a 1, evidenciando que o modelo de Langmuir representa satisfatoriamente os dados observados experimentalmente, sugerindo a ocorrência de adsorção em monocamadas (DADA et al., 2012).

No que diz respeito aos parâmetros de Langmuir (Tabela 10), a quantidade máxima de adsorção (Qm) apresentou elevados valores na remoção de Cd^{2+} para maioria dos adsorventes, sendo aqueles que se destacaram o T *in natura*, CT NaOH + CO₂ e CT *in natura* + CO₂, com os maiores valores de adsorção.

Toda via, além da avaliação da quantidade adsorvida (Qm) outros parâmetros são tão importantes e evidenciam outras características que devem ser levadas em consideração, como, por exemplo, a constante relacionada com as forças de interação

entre o adsorvente e o adsorvato (K_L). Por relacionar-se com as forças de interação, entende-se que quanto maiores as forças, maior será o tempo de retenção dos contaminantes (FOO e HAMEED, 2010; DADA et al., 2012). Nesse aspecto, evidenciam-se os materiais CT *in natura* + CO₂ e CT NaOH, que apresentam elevada energia de interação, quando comparados aos outros materiais.

Quando comparados os valores obtidos para os adsorventes no presente estudo com a literatura, é possível observar que a capacidade de remoção é muito superior a outros materiais, conforme apresentado na Tabela 11.

Tabela 11 - Comparativo entre a capacidade de remoção de Cd²⁺ dos materiais desenvolvidos no presente estudo a outros materiais adsorventes

Adsorvente	Capacidade adsortiva (mg g ⁻¹)	Referência
Caroço de azeitona (CA)	11.72	Alslaibi et al. (2013).
Bambu (CA)	0.19	Lo et al. (2012).
<i>Ulva Lactuca</i> (CA)	84.60	Ibrahim, Hassan e Azab (2016).
Resíduos de uva (CA)	58.20	Sardella et al. (2015).
Caroço de mangostim (Biossorvente)	3.15	Zein et al. (2010).
<i>Ulva lactuca</i> (Biossorvente)	62.50	Ibrahim, Hassan e Azab (2016).
Cascas de Pinhão Manso (Biossorvente)	29.66	Nacke et al. (2017).
Casca de pinus (Biossorvente)	10.83	Schwantes et al. (2018b).
T <i>in natura</i> (Biossorvente)	135.13	A autora
CT Biochar	69.93	A autora
CT <i>in natura</i> + CO ₂ (CA)	78.74	A autora
CT H ₃ PO ₄ + CO ₂ (CA)	44.44	A autora
CT ZnCl ₂ (CA)	62.89	A autora
CT ZnCl ₂ + CO ₂ (CA)	46.08	A autora
CT NaOH (CA)	20.62	A autora
CT NaOH + CO ₂ (CA)	82.64	A autora

Nota: Carvão Ativado (CA)

O material T *in natura* do presente estudo possui elevada capacidade adsortiva (135,13 mg g⁻¹) na remoção de Cd²⁺, quando comparado a outros biossorventes, como, por exemplo, *Ulva lactuca* (62,50 mg g⁻¹) (IBRAHIM, HASSAN E AZAB, 2016) e cascas de pinhão manso (229,66 mg g⁻¹) (NACKE et al., 2017). Entretanto, o material tabaco no seu formato *in natura* apresenta elevada toxicidade e elementos tóxicos na sua composição, que podem ser liberados no processo (OLIVEIRA e COSTA, 2012).

Contudo, quando este material é submetido aos processos de pirólise e ativação, resultando em carvão ativado, os materiais tóxicos presentes são

volatilizados durante o processo, garantindo que o material final possua quantidade ínfima de compostos tóxicos (CHEN et al., 2014).

Já CT *Biochar* apresentou valores superiores ($69,93 \text{ mg g}^{-1}$) aos observados por Sardella et al. (2015) utilizando carvão ativado proveniente de resíduos da cultura da uva ($58,20 \text{ mg g}^{-1}$), o que evidencia que até mesmo o material ativado apenas termicamente já possui elevada capacidade de remoção de Cd^{2+} , quando comparado a outros materiais.

Os materiais adsorventes CT NaOH + CO_2 e CT *in natura* + CO_2 foram os que apresentaram as maiores capacidades de remoção de Cd, apresentando capacidade adsortiva igual a $82,64$ e $78,74 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente.

Ao contrastar os resultados obtidos com a literatura (Tabela 11) observa-se que os carvões CT *Biochar*, CT NaOH + CO_2 , CT *in natura* + CO_2 e CT ZnCl_2 , desenvolvidos neste estudo, apresentaram superioridade na remoção de Cd^{2+} em relação à outros, como, por exemplo, os estudados por Alslaihi et al. (2013) e Sardella et al. (2015).

Em contrapartida, o CT NaOH ($20,62 \text{ mg g}^{-1}$) apesar da reduzida capacidade de remoção de Cd^{2+} , em relação aos outros adsorventes desenvolvidos neste estudo, apresenta capacidade adsortiva superior na remoção de Cd^{2+} , quando comparado a outros carvões ativados, como, por exemplo, o carvão ativado oriundo de caroço de azeitona ($11,72 \text{ mg g}^{-1}$) (ALSLAIBI et al., 2013) e carvão ativado proveniente de bambu ($0,19 \text{ mg g}^{-1}$) (LO et al., 2012).

Para o modelo matemático de Freundlich os ajustes observados (R^2) também foram adequados, sugerindo que a adsorção de Cd^{2+} também ocorre em multicamadas (DADA et al., 2012).

No que diz respeito a capacidade de adsorção (K_f), os materiais adsorventes CT NaOH + CO_2 e CT *in natura* + CO_2 apresentaram maior K_f , $20,64$ e $13,51 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente. Além de apresentarem elevada capacidade adsortiva, esses materiais, somados aos materiais T *in natura*, CT *Biochar* e CT H_3PO_4 + CO_2 ainda apresentam valores de “n” superiores a 1. Os valores “n” superiores a 1 são forte indicativo de boa reatividade dos sítios ativos dos adsorventes com o contaminante presente na solução, indicando sítios altamente energéticos, o que favorece a adsorção (GONÇALVES Jr. et al., 2012).

O modelo de D-R apresentou ajustes adequados para todos os materiais, exceto CT NaOH. O parâmetro “E” diz respeito à energia de ligação entre adsorvente

e adsorvato, sendo que, quando “E” assume valores inferiores a 8 KJ mol^{-1} o modelo de D-R sugere ocorrência de ligações de baixa energia de ligação, inferindo ocorrência de forças físicas no processo de sorção, ao passo que valores acima de 8 KJ mol^{-1} indicam a ocorrência de forças químicas no processo, assim, com maior energia (WAN NGAH e HANAFIAH, 2008).

Como observado na Tabela 10, os adsorventes T *in natura* e CT ZnCl_2 foram os únicos que apresentaram $E < 8 \text{ KJ mol}^{-1}$, sugerindo a ocorrência de fisissorção. Já os demais adsorventes apresentaram valores de $E > 8 \text{ KJ mol}^{-1}$, indicando que o processo sortivo é caracterizado pela quimissorção e, dessa forma, o contaminante adsorvido tende a ficar por mais tempo retido, em função das forças químicas envolvidas no processo (WAN NGAH e HANAFIAH, 2008).

Diante do exposto, o processo adsorvivo que envolve o contaminante Cd^{2+} pode ser melhor explicado pelos modelos de Langmuir e Freundlich, tendo em vista que, em ambos, foi observado coeficiente de determinação (R^2) satisfatório, o que corrobora com os bons ajustes (R^2) observados pelo modelo de Sips.

De acordo com Gonçalves Jr. et al. (2012), é possível afirmar que há mais de um tipo de sítio de adsorção interagindo com o contaminante, e, desta forma, a adsorção pode ocorrer tanto em mono, como em multicamadas. Este fato pode estar relacionado a variação morfológica dos materiais e as diferentes características de área superficial, volume de poros e diâmetro de poros.

Na Tabela 12 são apresentados os parâmetros referentes aos modelos lineares de equilíbrio de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R) e Sips para os testes de equilíbrio com Pb^{2+} .

Os resultados obtidos (Tabela 12) demonstram que o modelo de Langmuir apresentou ajustes satisfatórios (R^2). Em relação aos parâmetros de Langmuir (Tabela 12), a quantidade máxima de adsorção (Q_m) apresentou elevados valores na remoção de Pb^{2+} para maioria dos adsorventes. No entanto, observa-se que os adsorventes CT NaOH, CT NaOH + CO_2 e CT *Biochar* apresentaram valores reduzidos, em relação aos demais.

Cabe salientar que o adsorvente CT ZnCl_2 apresentou 2,4 vezes maior capacidade de remoção de Pb^{2+} , em relação ao CT NaOH e 1,5 vezes em relação a T *in natura*, sendo o material com a maior capacidade adsorviva.

Tabela 12 - Parâmetros lineares de equilíbrio de adsorção para os modelos de Langmuir, Freundlich, D-R e SIPS para remoção de Pb^{2+}

Parâmetros	Adsorventes							
	Langmuir	T <i>in natura</i>	CT <i>Biochar</i>	CT <i>in natura</i> + CO_2	CT H_3PO_4 + CO_2	CT $ZnCl_2$	CT $ZnCl_2$ + CO_2	CT NaOH
Langmuir								
Qm (mg g ⁻¹)	56,8182	23,6967	60,6061	44,0529	84,7458	71,4286	18,3824	8,4962
Kl (L mg ⁻¹)	0,0183	1,8673	0,018	0,1099	0,0181	14,0000	0,157	0,0583
R ²	0,923	0,964	0,952	0,984	0,979	0,927	0,898	0,979
Freundlich								
Kf (mg g ⁻¹)	1,4798	24,9402	4,7896	431,5191	7,1598	78,4513	5,531	0,3215
n	1,3029	2,4033	0,918	0,3746	2,3063	2,3507	0,5554	0,4133
R ²	0,991	0,967	0,946	0,913	0,991	0,981	0,999	0,943
D-R								
Qd (mol L ⁻¹)	0,009	0,0000004	0,062	0,0001	0,0035	0,000007	2,0505	0,000001
E (KJ mol ⁻¹)	7,1796	8,2761	7,7152	7,4536	8,5749	12,1268	6,4018	6,9338
R ²	0,990	0,965	0,973	0,314	0,994	0,906	1,000	0,844
SIPS								
n	0,7421	0,4132	0,6414	0,6913	0,8540	0,3227	0,5002	0,2991
Ks	0,023	0,609	0,238	0,018	0,064	3,221	3,662	0,207
R ²	0,961	0,963	0,937	0,919	0,914	0,905	0,909	0,751

Nota: Qm (mg g⁻¹): capacidade máxima de adsorção, KL ou b (L mg⁻¹): constante relacionada com as forças de interação adsorvente/adsorvato, R²: coeficiente de determinação, Kf (L mg g⁻¹): relacionado com a capacidade de adsorção, n: relacionado com a heterogeneidade do sólido, Qd: capacidade máxima de adsorção, E: energia média de sorção; n relaciona-se a heterogeneidade do material adsorvente, e K_s é a constante de Sips. O tempo de equilíbrio foi de 45 minutos e o pH das soluções contaminantes = 5,0.

Vale ressaltar que os valores encontrados para CT $ZnCl_2$ são superiores aos encontrados por Bueno e Carvalho (2007), ao avaliarem o potencial de remoção de Pb^{2+} com uso de carvão ativado, removendo 11,50 mg g⁻¹ com carvão comercial ativado com ácido fosfórico e 69,40 mg g⁻¹ utilizando carvão comercial ativado com vapor d'água.

Na Tabela 13 é possível observar o grande potencial de remoção de Pb^{2+} de todos os materiais, quando comparados a outros materiais adsorventes. Observa-se que, mesmo o bioissorvente T *in natura* apresenta grande capacidade de remoção de Pb^{2+} (56,81 mg g⁻¹) sendo superior a outros bioissorventes, como obtido por Schwantes et al. (2018) a partir de casca de mandioca (42,46 mg g⁻¹). Já CT *Biochar* (23,70 mg g⁻¹) apresentou valores semelhantes aos observados por Nacke et al. (2017), utilizando bioissorvente oriundo de pinhão manso (22,90 mg g⁻¹).

Os adsorventes CT $ZnCl_2$ e CT $ZnCl_2$ + CO_2 foram, respectivamente, os que apresentaram as maiores capacidades de remoção de Pb^{2+} . Ao contrapor o resultado obtido com outros encontrados na literatura (Tabela 13), observa-se que o mesmo foi superior na remoção de Pb^{2+} , em relação a todos os demais adsorventes estudados

apresentados, sendo apenas inferior ao carvão ativado produzido a partir de caroço de azeitona ($147.526 \text{ mg g}^{-1}$) estudado por Bohli et al. (2015).

Tabela 13 - Comparativo entre a capacidade de remoção de Pb^{2+} dos materiais desenvolvidos no presente estudo a outros materiais adsorventes

Adsorvente	Capacidade adsortiva (mg g^{-1})	Referência
<i>Ulva lactuca</i> (CA)	83,30	Ibrahim, Hassan e Azab (2016).
Bambu (CA)	0,67	Lo et al. (2012).
Caroço de azeitona (CA)	147,52	Bohli et al. (2015).
Ossos de bovinos (CA)	32,10	Lo et al. (2012).
<i>Ulva lactuca</i> (Biossorvente)	68,90	Ibrahim, Hassan e Azab (2016).
Pinhão Manso (Biossorvente)	22,90	Nacke et al. (2017).
Casca de mandioca (Biossorvente)	42,46	Schwantes et al. (2018).
<i>T in natura</i> (Biossorvente)	56,81	A autora
CT <i>Biochar</i>	23,70	A autora
CT <i>in natura</i> + CO_2 (CA)	60,61	A autora
CT H_3PO_4 + CO_2 (CA)	44,05	A autora
CT ZnCl_2 (CA)	84,74	A autora
CT ZnCl_2 + CO_2 (CA)	71,43	A autora
CT NaOH (CA)	18,38	A autora
CT NaOH + CO_2 (CA)	8,50	A autora

Nota: Carvão Ativado (CA)

Por outro lado, o CT NaOH ($18,38 \text{ mg g}^{-1}$) apesar da reduzida capacidade de remoção de Pb^{2+} , em relação aos adsorventes CT ZnCl_2 e *T in natura*, apresenta superior capacidade na remoção de contaminantes, quando comparado a outros carvões ativados produzidos a partir de materiais alternativos, como o estudado por Lo et al. (2012) utilizando ossos de bovinos ($32,10 \text{ mg g}^{-1}$) e bambu ($0,67 \text{ mg g}^{-1}$). O mesmo pode ser observado para os materiais CT *in natura* + CO_2 e CT H_3PO_4 + CO_2 . Já CT NaOH + CO_2 apresentou a menor capacidade de remoção de Pb^{2+} .

É possível observar, ainda, que os valores de K_L observados na Tabela 12 são baixos, indicando que as forças de interação entre adsorvente/adsorvato não são fortes, com exceção para CT ZnCl_2 + CO_2 .

Os valores obtidos para os modelos de Freundlich também apresentaram bons ajustes (R^2), sugerindo a ocorrência de adsorção de Pb^{2+} também em multicamadas. Contudo, foram observados reduzidos valores na capacidade de adsorção (K_f) dos adsorventes, exceto para CT H_3PO_4 + CO_2 ($431,5191 \text{ mg g}^{-1}$), que apresentou maior capacidade de remoção de Pb^{2+} . Em relação ao parâmetro “n” somente não foi observado bom ajuste para os materiais CT *in natura* + CO_2 , CT

H₃PO₄ + CO₂, CT NaOH e CT NaOH + CO₂, que apresentaram valores de “n” inferiores a “1”.

O modelo de D-R também apresentou bons ajustes para a adsorção de Pb²⁺ para todos os adsorventes, exceto CT H₃PO₄ + CO₂. Como observado na Tabela 12, para a adsorção de Pb²⁺ pelos adsorventes CT ZnCl₂, CT ZnCl₂ + CO₂ e CT *Biochar* os valores de $E > 8 \text{ KJ mol}^{-1}$ sugerem a ocorrência de quimissorção, enquanto que para os adsorventes T *in natura*, CT *in natura* + CO₂, CT H₃PO₄ + CO₂, CT NaOH e CT NaOH + CO₂ observa-se a ocorrência de valores inferiores a 8 KJ mol^{-1} , sugerindo ocorrência de adsorção física (WAN NGAH e HANAFIAH, 2008).

Portanto, a adsorção de Pb²⁺ pode ser melhor explicada pelos modelos de Langmuir e Freundlich, uma vez que ambos apresentaram R² satisfatório e extremamente próximos entre si, além de serem observados bons ajustes (R²) pelo modelo de Sips.

4. CONCLUSÕES

O emprego da ativação química com NaOH, ZnCl₂, e H₃PO₄ com posterior carbonização a 750°C, além da ativação física com CO₂ para produção de carvão ativado, provocou alterações significativas no tabaco *in natura*, sugerindo a formação de carbonatos nos carvões ativados (FT-IR), alterando o ponto de carga zero (pH_{PCZ}) a composição química, além de provocar um potencial aumento da área superficial dos carvões ativados.

Todos os adsorventes produzidos apresentam aplicabilidade em uma larga faixa de pH (3,00 à 7,00). No entanto, as massas utilizadas influenciaram o processo de remoção de Cd e Pb²⁺, sendo necessários 4 g do adsorvente para descontaminar um litro de solução.

Os adsorventes mais eficientes na remoção de Cd²⁺ de águas contaminadas foram o CT *in natura* + CO₂ e CT NaOH + CO₂ e para a remoção de Pb²⁺ os materiais mais eficientes foram CT ZnCl₂ e CT *Biochar*. O material T *in natura* também apresentou elevada capacidade adsortiva para Cd²⁺ e Pb²⁺, entretanto, esse material possui inúmeros componentes tóxicos que podem ser liberados no processo.

Desta maneira, pode-se afirmar que, o uso das diferentes ativações para os carvões ativados, produzidos a partir do tabaco, foram eficientes na remoção de Cd²⁺ e Pb²⁺ de águas, demonstrando ser uma excelente alternativa na remediação de

águas contaminadas, além de possibilitar a destinação adequada do tabaco oriundo de cigarros apreendidos na remoção de contaminantes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AOAC. ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMIST. **Official methods of analysis of the Association Analytical Chemists**. 19. ed. Maryland: AOAC, 2012.

BARBOSA, C. S.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S. Remoção de compostos fenólicos de soluções aquosas utilizando carvão ativado preparado a partir do aguapé (*Eichhornia crassipes*): estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. **Química Nova**, v. 37, n. 3, p. 447-453, 2014.

BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. Computation from nitrogen isotherms. **Journal of American Chemistry Society**, v. 73, p. 373-380, 1951.

BARROS, N. B., BRUNS, R. E., SCARMINIO, I. S. **How do experiments: Applications in science and industry**, 4. ed. Nova Iorque: Bookman, 2010.

BOCCUZZI, F., CERRATO, G., PINNA, F., STRUKUL, G. FTIR, UV-Vis, and HRTEM Study of Au/ZrO₂ Catalyst: Reduced Reactivity in the CO- O₂ Reaction of Electron-Deficient Gold Sites Present on the Used Samples. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 102, p. 5733-5736, 1998.

BOHLI, T.; OUEDERNI, A.; FIOL, N.; VILLAESCUSA, I. Evaluation of an activated carbon from olive stones used as an adsorbent for heavy metal removal from aqueous phases. **Comptes Rendus Chimie**, v. 18, p. 88-99, 2015.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 518. Brasília**, DF, 2004, 34 p. Disponível em:<http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/portaria_518_2004.pdf>. Acesso em: 12 de setembro de 2018.

_____. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução CONAMA n. 357, de 17 de março de 2005**. Brasília, DF, 2005, 27 p. Disponível em:<<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em 12 de setembro de 2018.

_____. Ministério da Saúde. **Portaria nº 2.914. Brasília**, DF, 2011b, 33 p. Disponível em:<http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>. Acesso em: 12 de setembro de 2018.

_____. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução CONAMA n. 430, de 13 de maio de 2011**. Brasília, DF, 2011a, 9 p. Disponível em:<<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em 12 de setembro de 2018.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of American Chemistry Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.

BUENO, C. I. C.; CARVALHO, W. A. Remoção de chumbo (II) em sistemas descontínuos por carvões ativados com ácido fosfórico e com vapor. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 1911-1918, 2007.

CHEN, H.; LI, J.; WU, X.; WANG, X.; WANG, X. Synthesis of alumina-modified cigarette soot carbon as an adsorbent for efficient arsenate removal. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.53, 16051-16060, 2014.

CHIRIBOGA, L.; XIE, P.; YEE, H.; VIGORITA, V.; ZAROU, D.; ZAKIM, D.; DIEM, M. Infrared spectroscopy of human tissue. I. Differentiation and maturation of epithelial cells in the human cervix. **Biospectroscopy**, v. 4, 47-53, 1998.

DADA, A. O.; OLALEKAN, A. P.; OLATUNYA, A. M.; DADA, O. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. **Journal of Applied Chemistry**, v. 3, n. 1, p. 38-45, 2012.

DOVBESHKO, G. I., CHEGEL, V. I., GRIDINA, N. Y., REPNYTSKA, O. P., SHIRSHOV, Y. M., TRYNDIAK, V., SOLYANIK, G. I. Surface enhanced IR absorption of nucleic acids from tumor cells: FTIR reflectance study. **Biopolymers: Original Research on Biomolecules**, v. 67, p. 470-486, 2002.

DUBININ, M.M.; RADUSHKEVICH, L.V. Sorption and structure of active carbons. I. Adsorption of organic vapors. **Zhurnal Fizicheskoi Khimii**, v. 21, n. 3, p. 151-162. 1947.

EL-SAADAWY, M.; ABDELWAHAB, O. Adsorptive removal of nickel from aqueous solutions by activated carbons from doum seed (*Hyphaenethebaica*) coat. **Alexandria Engineering Journal**, v. 53, p. 399-408, 2014.

FENG, N.; GUO, X.; LIANG, S.; ZHU, Y.; LIU, J. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, p. 49-54, 2011.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 2-10, 2010.

FREUNDLICH, H.M.F. Over the adsorption in solution. **Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p. 385 – 471, 1906.

GONÇALVES Jr., A. C.; COELHO, G. F.; SCHWANTES, D.; RECH, A. L.; CAMPAGNOLO, M. A.; MIOLA Jr. A. Biosorption of Cu (II) and Zn (II) with acai endocarp *Euterpe oleracea* M. in contaminated aqueous solution. **Acta Scientiarum Technology**, v. 38, p. 361-371, 2016.

GONÇALVES Jr., A. C.; STREY, L.; LINDINO, C. A.; NACKE, H.; SCHWANTES, D.; SEIDEL, E. P. Applicability of the Pinus bark (*Pinus elliottii*) for the adsorption of toxic heavy metals from aqueous solutions. **Acta Scientiarum Technology**, v. 34, p. 79-87, 2012.

HE, X.; CHE, R.; WANG, Y.; LI, Y.; WAN, L.; XIANG, X. Core–nanoshell magnetic composite material for adsorption of Pb (II) in wastewater. **Journal of environmental Chemical Engineering**, v. 3, p. 1720-1724, 2015

IBRAHIM, W. M.; HASSAN, A. F.; AZAB, Y. A. Biosorption of toxic heavy metals from aqueous solution by *Ulva lactuca* activated carbon. **Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 3, 241-249, 2016.

IUPAC. INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure Applied Chemistry**, v. 57, p. 603-619, 1985.

KAWAHIGASHI, F. **Aplicabilidade do pós-tratamento de lixiviados de aterro sanitário por adsorção em carvão ativado granular e avaliação ecotoxicológica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2012.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.

LO, S. F.; WANG, S. Y.; TSAI, M. J.; LIN, L. D. Adsorption capacity and removal efficiency of heavy metal ions by Moso and Ma bamboo activated carbons. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, p. 1397-1406, 2012.

MAHMOOD, A., MALIK, R. N. Human health risk assessment of heavy metals via consumption of contaminated vegetables collected from different irrigation sources in Lahore, Pakistan. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 7, p. 91-99, 2014.

MARCUS, Y. Thermodynamics of solvation of ions. Part 6.—The standard partial molar volumes of aqueous ions at 298.15 K. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 89, n. 4, p. 713-718, 1993.

MIMURA, A. M. S.; VIEIRA, T. V. A.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{3+} e Zn^{2+} . **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1279-1284, 2010.

NACKE, H.; GONÇALVES Jr., A. C.; COELHO, G. F.; SCHWANTES, D.; CAMPAGNOLO, M. A.; LEISMANN, E. A. V.; CONRADI JUNIOR, E.; MIOLA, A. J. Removal of Cd (II) from water using the waste of jatropha fruit (*Jatropha curcas* L.). **Applied Water Science**, v. 7, p. 3207-3222, 2017.

NGAH, W. S. W.; HANAFIAH, M. A. K. M. Biosorption of copper ions from dilute aqueous solutions on base treated rubber (*Hevea brasiliensis*) leaves powder: kinetics, isotherm, and biosorption mechanisms. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, n. 10, p. 1168-1176, 2008.

OLIVEIRA, F.; COSTA, M. C. F. **Dossiê Técnico**, Cultivo de Fumo (*Nicotiana tabacum* L.). 1. ed. Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas. 2012.

OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S. Conventional and non-conventional thermal processing for the production of activated carbons from agro-industrial wastes. **Activated Carbon: Classifications, Properties and Applications**, v. 11, p. 205-238, 2011.

SARDELLA, F.; GIMENEZ, M.; NAVAS, C.; MORANDI, C.; DEIANA, C.; SAPAG, K. Conversion of viticultural industry wastes into activated carbons for removal of lead and cadmium. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, p. 253-260, 2015.

SCHULZ, H.; BARANSKA, M.: Identification and quantification of valuable plant substances by IR and Raman spectroscopy. **Vibrational Spectroscopy**, v. 43, p. 13-25, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2006.06.001>>. Acesso em: 23/11/2018.

SCHWANTES, D.; GONÇALVES Jr., A. C.; CAMPAGNOLO, M. A.; TARLEY, C. R. T.; DRAGUNSKI, D. C.; DE VARENNES, A.; SILVA, A. K. D. S.; JUNIOR, E. C. Chemical modifications on pinus bark for adsorption of toxic metals. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 1, p. 1271-1278, 2018.

SIPS, R. Combined form of Langmuir and Freundlich equations. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, p. 490-495, 1948.

ONU. ORGANIZAÇÃO DA NAÇÕES UNIDAS. **Conheça os 17 objetivos da ONU para o desenvolvimento sustentável**. 2015. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/conheca-os-novos-17-objetivos-de-desenvolvimento-sustentavel-da-onu/>>. Acesso em 11 de novembro de 2018.

PENHA, R.S.; SANTOS, C. C.; CARDOSO, J. J. SILVA. H. A.; SANTANA, S. A.; BEZERRA, C. W. B. Chemically treated rice husk as low cost adsorbent for metal ions uptake (CO^{2+} and Ni^{2+}). **Revista Virtual de Química**, v. 8, p. 588-604, 2016.

PINTOR, A. M.; SILVESTRE-ALBERO, A. M.; FERREIRA, C. I.; PEREIRA, J. P.; VILAR, V. J.; BOTELHO, C. M.; REINOSO, F. R.; BOAVENTURA, R. A. Textural and surface characterization of cork-based sorbents for the removal of oil from water. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 16427-16435, 2013.

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

ROCHA, W. D. D.; LUZ, J. A. M. D.; LENA, J. C. D.; BRUÑA-ROMERO, O. Adsorção de cobre por carvões ativados de endocarpo de noz macadâmia e de semente de goiaba. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 59, p. 409-414, 2006.

RODRIGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview. **Carbon**, v. 30, n. 7, p.1111-1118, 1992.

RODRIGUEZ, M. H.; YPERMAN, J.; CARLEER, R.; MAGGEN, J.; DADI, D.; GRYGLEWICZ, G.; CALVIS, A. O. Adsorption of Ni (II) on spent coffee and coffee kusk based activated carbon. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 1161-1170, 2018.

SABER-SAMANDARI, S.; SABER-SAMANDARI, S.; NEZAFATI, N.; YAHYA, K. Efficient removal of lead (II) ions and methylene blue from aqueous solution using chitosan/Fe-hydroxyapatite nanocomposite beads. **Journal of environmental Management**, v. 146, p. 481-490, 2014.

SCHULZ, H.; BARANSKA, M. Identification and quantification of valuable plant substances by IR and Raman spectroscopy. **Vibrational Spectroscopy**, v. 43, p. 13-25, 2007.

SCHWANTES D.; GONÇALVES Jr. A. C.; COELHO G. F.; NACKE H.; BRAGA R. F.; MIOLA A. J. Pinus bark biosorbent (*Pinus elliottii*) modified with H₂SO₄ aiming the removal of Cd(II). **Revista SimREA**, v 2, p. 38-41, 2014.

SCHWANTES, D.; GONÇALVES, A. C.; CAMPAGNOLO, M. A.; TARLEY, C. R. T.; DRAGUNSKI, D. C.; MANFRIN, J.; SCHILLER, A. D. P. **Use of Co-Products from the Processing of Cassava for the Development of Adsorbent Materials Aiming Metal Removal**. In: WAISUNDARA, V. (Ed.), *Cassava*. InTech, p. 265-290, 2018a.

SCHWANTES, D.; GONÇALVES Jr, A. C.; CAMPAGNOLO, M. A.; TARLEY, C. R. T.; DRAGUNSKI, D. C.; DE VARENNES, A.; SILVA, A. K. D. S.; CONRADI JUNIOR, E. Chemical modifications on pinus bark for adsorption of toxic metals. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 1271-1278, 2018b.

SHAFEEYAN, M. S.; DAUA, W. M. A. W. A review on surface modification of activated carbon dioxide adsorption. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 89, n. 2, p. 143-151, 2010.

SMIDT, E.; MEISSL, K. The applicability of Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy in waste management. **Waste management**, v. 27, p. 268-276, 2007.

SOARES, A. G. **Adsorção de gases em carvão ativado de celulignina**. 2001. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

SOUZA, C. F.; BACICURINSKI, I.; SILVA, Ê. F. de F. Avaliação da qualidade da água do rio Paraíba do Sul no município de Taubaté-SP. **Revista Biociências**, v. 16, n. 1, p. 16-23, 2010. Disponível em: <<http://periodicos.unitau.br/ojs/index.php/biociencias/article/view/1102>>. Acesso em 13/02/2018.

TAGLIAFERRO, G.; PEREIRA, P.; RODRIGUES, L.; SILVA, M. Cadmium, lead and silver adsorption in hydrous niobium oxide prepared by homogeneous solution method. **Química Nova**, v. 4, p. 101-105, 2011.

TURAL, B.; ERTAS, E.; TURAL, S. Removal of phenolic pollutants from aqueous solutions by a simple magnetic separation. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, p. 26153-26164, 2016.

WAN NGAH, W. S.; HANAFIAH, M. A. K. M. Biosorption of copper ions from dilute aqueous on base treated rubber (*Hevea brasiliensis*) leaves powder: Kinetics, isotherm, and biosorption mechanism. **Journal of Environmental Science**, v. 20, p. 1168-1176, 2008.

WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic absorption spectrometry**. 3. ed, Weinheim: Wiley-VCH, 2008.

ZEIN, R.; SUHAILI, R.; EARNESTLY, F.; INDRAWATI, E. M. Removal of Pb(II), Cd(II) and Co(II) from aqueous solution using *Garcinia mangostana* L. fruit shell. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, p. 52-56, 2010.

CAPÍTULO III – REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS CONTAMINADAS POR CÁDMIO UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO PROVENIENTE DE TABACO

RESUMO

A presença de metais tóxicos no ambiente ocorre de forma natural, entretanto, a elevada geração de resíduos industriais e agrícolas impulsionam o aumento de suas concentrações, no meio ocasionando a bioacumulação. Uma alternativa que pode apresentar bons resultados na remoção de metais tóxicos é a descontaminação com adsorventes modificados (carvão ativado). Estes materiais podem ser produzidos a partir de diversos materiais, inclusive aqueles que apresentam componentes tóxicos em sua composição, como o tabaco oriundo de cigarros comerciais. O objetivo desta pesquisa foi produzir carvão ativado a partir de cigarro, material sem nenhum valor agregado e altamente tóxico, além de emprega-lo na descontaminação de águas contaminadas por cádmio. Para isso, foram produzidos carvões ativados em dois formatos de ativação (física e química) originando os materiais CT *in natura* + CO₂ e CT NaOH + CO₂. Após o desenvolvimento dos carvões ativados, estes foram submetidos a caracterização por meio de composição química, ponto de carga zero (pH_{PCZ}), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectros de infravermelho (FT-IR), porosimetria e testes de adsorção por meio de estudos de dose e pH, cinéticos, equilíbrio, termodinâmicos e de eluição ácida. De acordo com a caracterização química dos carvões, observou-se que o material apresentou diferentes concentrações de elementos, e presença de elementos tóxicos. As MEV's indicaram que ambos os materiais estudados apresentam estruturas irregulares, heterogêneas e de aspecto esponjoso, facilitando a adsorção. Os resultados de FT-IR identificaram a presença de grupos hidroxilas, fenólicos, aromáticos e carbonatos nos carvões ativados, conferindo características favoráveis à adsorção. Os diferentes formatos de ativação alteraram o pH_{PCZ} dos materiais e as condições ótimas de adsorção dos íons de Cd²⁺ foram identificadas como pH da solução igual a 5,0, dose do adsorvente de 4 g L⁻¹ e tempo de equilíbrio de 45 min para todos os adsorventes testados. Os modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Sips se ajustaram aos dados experimentais, sugerindo adsorção em mono e multicamadas e o modelo cinético de pseudo-segunda ordem apresentou melhores ajustes sugerindo predominância de quimiossorção nos materiais. A remoção de Cd por meio de eluição ácida apresentou baixas taxas de desorção, corroborando com os resultados de termodinâmica, que evidenciaram

elevada desordem do sistema. Conclui-se que ambos os materiais desenvolvidos possuem potencial para remediação de águas contaminadas com Cd, entretanto, o material CT NaOH + CO₂ foi o que apresentou as maiores taxas de adsorção de Cd.

Palavras chave: Adsorção. Adsorventes alternativos. Descontaminação de recursos hídricos. Isotermas. Poluição hídrica. Sustentabilidade ambiental.

ABSTRACT

The presence of toxic metals in the environment occurs naturally, however, the high generation of industrial and agricultural waste drives the increase of their concentrations in the environment causing bioaccumulation. An alternative that can present good results in the removal of toxic metals is the decontamination with modified adsorbents (activated carbon). These materials may be produced from various materials, including those, which have components toxic to their composition, such as tobacco from commercial cigarettes. The objective of this research was to produce activated charcoal from cigarettes, material with no added value and highly toxic, besides to use it in the decontamination of water contaminated by cadmium. For this, activated carbons were produced in two activation formats (physical and chemical) giving the materials CT in natura + CO₂ and CT NaOH + CO₂. After the development of the activated carbons, these were submitted to characterization by means of chemical composition, zero load point (pH_{PCZ}), scanning electron microscopy (SEM), infrared spectra (FT-IR), porosimetry and adsorption tests by means of dose and pH studies, kinetics, equilibrium, thermodynamic and acid elution. According to the chemical characterization of the carbons, it was observed that the material presented different concentrations of elements and presence of toxic elements. The SEMs indicated that both materials studied had irregular, heterogeneous and spongy structures, facilitating adsorption. The results of FT-IR identified the presence of hydroxyl, phenolic, aromatic and carbonate groups in the activated carbon, conferring favorable characteristics to the adsorption. The different activation formats altered the pH_{PCZ} of the materials and the optimal adsorption conditions of the Cd²⁺ ions were identified as solution pH equal to 5.0, adsorbent dose of 4 g L⁻¹ and equilibration time of 45 min for all adsorbents tested. The mathematical models of Langmuir, Freundlich and SIPS adjusted to the experimental data suggesting adsorption in mono and multilayer, and the kinetic model of pseudo-second order presented better adjustments suggesting predominance of chemisorption in the materials. The removal of Cd by means of acid elution presented low desorption rates corroborating with the results of thermodynamics, which evidenced a high systemic disorder. It is concluded that both developed materials have potential for remediation of water contaminated with Cd, therefore, the material CT NaOH + CO₂ was the one that presented the highest rates of Cd adsorption.

Keywords: Adsorption. Alternate Adsorbents. Decontamination of water resources. Isotherms. Water pollution. Environmental sustainability.

1. INTRODUÇÃO

O planeta terra está constantemente em estado de mudança na atualidade, isso porque, para atender às necessidades de uma população crescente, deve-se empregar novas tecnologias que atendam a demanda mundial nos mais diversos âmbitos. As novas tecnologias são mais produtivas, mas exigem o uso de maiores quantidades de recursos e, conseqüentemente, acabam gerando maiores índices de contaminação dos recursos naturais (MANFRIN et al., 2018).

É notório que a introdução de metais tóxicos contaminantes pode ocorrer na natureza de forma natural, em virtude da geologia ou mineralogia de determinado local; bem como por meio de atividades antrópicas. Entre as atividades humanas com alto poder contaminante destacam-se diversos processos industriais e, também, a atividade agrícola (LOUREIRO et al., 2012).

Um dos poluentes que pode ser liberado ao meio e que apresenta elevada toxicidade é o cádmio (Cd). Este elemento pode ser introduzido ao meio ambiente de diversas formas, como, por exemplo, por meio natural (atividades vulcânicas, intemperismo de rochas e processos erosivos) e, principalmente, por meio de atividades antrópicas, como por exemplo, atividades industriais (indústrias de galvanoplastia, pilhas, baterias e componentes eletrônicos), atividades de mineração, combustão de combustíveis fósseis, incineração de resíduos sólidos urbanos, fabricação de fertilizantes fosfatados, entre outros (INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY, 1992; WHO, 2010; CETESB, 2012).

A produção mundial de Cd e os usos desse material têm aumentado consideravelmente nos últimos anos, e, conseqüentemente, elevados resíduos com a presença desse composto tóxico têm sido gerados (TOLGIN, 2015).

Segundo Nordic Council of Ministers (2003) a acumulação de Cd nos compartimentos ambientais tem sido estudada em diversos países, em função da observação de índices de contaminação por esse elemento no solo e na água de forma excessiva, por meio de atividade agrícola, geração elevada de dejetos de animais e despejos sem tratamento prévio de águas residuárias - industriais e domésticas. Este fato torna-se preocupante devido a capacidade de biodisponibilidade e tendência a bioacumulação do Cd.

Como citado anteriormente, a atividade agrícola é uma das responsáveis pela inserção de metais tóxicos no meio ambiente. Essa inserção se dá em função de que, a elevada demanda de tecnologias nesse ramo, como, por exemplo, a elevada

utilização de pesticidas, herbicidas, fungicidas e fertilizantes, fundamentais no desenvolvimento da atividade na atualidade, devido ao seu inadequado uso e manejo e a presença de componentes tóxicos em sua composição, acabam ocasionando a contaminação de recursos naturais (FARHA et al., 2016).

Os metais pesados, quando dispostos no meio ambiente em concentrações elevadas, desencadeiam uma série de reações que fogem ao controle humano, causando efeitos negativos e o desequilíbrio nos ciclos biológicos. O arranjo desses metais na natureza afeta, muitas vezes irreversivelmente, o ecossistema como um todo, resultando em risco a curto ou longo prazo para organismos vivos e saúde humana (FERREIRA, HORTA e CUNHA, 2010; LI et al., 2013).

Para tanto, há elevada uma demanda pelo uso de técnicas que realizem a remoção destes contaminantes dos compartimentos ambientais, especialmente nos recursos hídricos, mas que por sua vez nem sempre se mostram eficazes, e/ou apresentam elevado custo de aplicação, tornando-os inviáveis (OLLER, MALATO e SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011).

Diante disso, se faz necessário apresentar tecnologias de baixo custo, que apresentam alto poder de remoção de poluentes em águas contaminadas e para serem aplicadas em larga escala. Dentre as alternativas para a remediação de compartimentos hídricos, o processo de adsorção apresenta-se boa promessa, pois se trata de uma tecnologia utilizada na remoção de poluentes que apresentam tanto composição orgânica como inorgânica (GONÇALVES Jr. et al., 2016).

O carvão ativado, que pode ser produzido a partir de diferentes biomassas, possui elevado potencial adsorptivo, apresentando excelentes características físicas e químicas, eficientes na remoção de variados contaminantes (LIN e JUANG, 2009; HOKKANEN et al., 2016).

Nesse sentido, um material que atualmente não apresenta destinação adequada e valor econômico agregado é o cigarro apreendido pela Polícia Federal em regiões de fronteira. Este, quando destinado de forma incorreta, pode causar contaminação ambiental, em função da elevada carga poluidora presente. Em contrapartida, sua transformação em adsorvente modificado (carvões ativados) possibilita a descontaminação de águas, além de proporcionar a este resíduo tóxico uma nova utilidade, promovida pelo desenvolvimento da ciência e inovação (CHEN et al., 2014).

Sendo assim, o presente estudo objetivou desenvolver carvão ativado proveniente de tabaco apreendido pela Receita Federal, visando a remoção de alta eficiência de cádmio em águas residuárias.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. OBTENÇÃO, PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

O tabaco utilizado neste estudo é oriundo da Receita Federal, por meio de apreensões realizadas na região oeste do Paraná. O tabaco foi seco em estufa a 65 °C, por um período de 24 h, triturado e peneirado para padronização do tamanho de partículas em peneiras de 14 e 65 mesh, obtendo-se assim, partículas entre 0,212 a 1,40 mm.

Os carvões ativados avaliados nesse estudo seguiram duas metodologias de preparo, dando origem a um material fisicamente ativado e um material quimicamente e fisicamente ativado.

Na primeira etapa (ativação física) ocorreu a pirólise do material em forno tubular (FT 1200 1Z, com dimensão interna de 120 x 300 mm) e controlador digital modelo FE50RPN, sob fluxo contínuo do gás inerte N₂ e ausência de O₂, até atingir temperatura pré-determinada de 750 °C. A partir do momento que a temperatura foi alcançada, o material já pirolisado, foi ativado fisicamente sob fluxo contínuo de CO₂ por 60 min. Em seguida, o material decantado foi submetido a lavagens com água ultrapura (até pH neutro) e, posteriormente, levado a estufa para secagem por 4 h a 110 °C (ROCHA et al., 2006).

Na segunda etapa (ativação química e física) adotou-se a metodologia de ativação de duas etapas (RODRIGUEZ-REINOSO e MOLINA-SABIO, 1992), que consiste em primeiro realizar a obtenção do material ativado termicamente (pirolisado) a 500 °C, sob fluxo contínuo do gás inerte N₂, por 60 min. Posteriormente, foi realizado o processo de lavagem até pH neutro e secagem, procedido pela ativação química do material com solução de NaOH a concentração de 1 mol L⁻¹.

A mistura contendo a solução química e o material a ser ativado ficaram por 6 h em contato direto sob agitação constante a temperatura de 45 °C. Após o período de 6 h, o material foi filtrado, submetido a lavagens com água ultrapura e, posteriormente, seco em estufa por 24 h a 65 °C. Após ativação química realizou-se a ativação física, ou seja, o material foi ativado a 750 °C, por 60 min, sob fluxo contínuo

de CO₂. Dessa forma, foram originados dois materiais no processo, apresentados no Quadro 1.

Quadro 1 - Descrição das siglas utilizadas para denominação dos carvões produzidos

Sigla	Descrição
CT <i>in natura</i> + CO ₂	Carvão de tabaco <i>in natura</i> com ativação física (CO ₂)
CT NaOH + CO ₂	Carvão de tabaco ativado quimicamente (NaOH) e fisicamente (CO ₂)

Após o desenvolvimento dos carvões ativados, determinou-se a composição química dos carvões. Para tal, os materiais foram submetidos a digestão nitroperclórica (AOAC, 2012) e, seguidamente, realizada a determinação das concentrações dos elementos químicos presentes na composição do material (WELZ e SPERLING, 2008).

A caracterização dos carvões ativados também foi determinada a fim de verificar a área superficial, porosidade, favorabilidade ao processo adsorptivo, entre outros. Dessa forma, alguns parâmetros foram avaliados, como, por exemplo, ponto de carga zero (pH_{PCZ}) (MIMURA et al., 2010, adaptado), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho (FT-IR) e porosimetria (BET e BJH) (Tabela 1).

Tabela 1 - Modelos matemáticos lineares utilizados para porosimetria.

Modelos BET e BJH		
BET (BARRETT, JOYNER DE HALEND, 1951, adaptado)	$\frac{1}{v \left[\frac{p_0}{p} - 1 \right]} = \frac{c - 1}{v_m c} \left(\frac{p}{p_0} \right) + \frac{1}{v_m c}$	p e p_0 são o equilíbrio e a pressão de saturação de adsorventes à temperatura de adsorção, v é a quantidade de gás adsorvido e v_m é a quantidade de gás adsorvido em monocamada, c é a constante BET, γ é a tensão superficial do nitrogênio líquido, v_1 é o volume molar do líquido, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura (77 K), r_m é o raio do menisco, e p/p_0 é a pressão relativa.
BJH (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938, adaptado)	$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\gamma v_1}{RT} \frac{1}{r_m}$	

3.1 CONTAMINAÇÃO DE AMOSTRAS DE ÁGUA

Com o objetivo de aplicação do processo experimental e de possibilitar a remoção de Cd de águas, realizou-se a contaminação sintética das amostras de águas com Cd, preparada a partir de padrões certificados diluídos em água ultrapura.

A solução de Cd foi preparada utilizando-se padrão certificado de Cd com sais de nitrato de cádmio [Cd(NO₃)₂. 4H₂O. P.A. ≥ 99,0 % Sigma-Aldrich] e as concentrações foram definidas com base nas resoluções nº 357 de 2005 e nº 430 de

2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA (BRASIL, 2005, BRASIL, 2011a) e nº 2.914 de 2011 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2004, BRASIL, 2011b).

2.3. ESTUDOS SOBRE A DOSE DE ADSORVENTE E EFEITO DO pH

Foram conduzidos ensaios para verificar qual a melhor dose de adsorvente e os efeitos do pH do meio, com o objetivo de avaliar a capacidade adsorvente dos materiais, quando em contato com soluções monoelementares fortificadas com íons de Cd.

Por meio de solução monoelementar de 1.000 mg L^{-1} foram preparadas as soluções com as concentrações desejadas para cada ensaio, tamponadas nos valores de pH determinados anteriormente (Tabela 2), mediante adição de NaOH e HCl, à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Para avaliar a influência da dose de adsorvente modificada e o pH das soluções realizou-se um estudo multivariável, por meio do Delineamento Central de Composto Rotacional (DCCR) (BARROS, BRUNS e SCARMINIO, 2010). As doses de adsorvente foram avaliadas no intervalo de 250 a 1250 mg, enquanto que o pH foi avaliado no intervalo 3,0 a 7,0.

A Tabela 2 apresenta a matriz do planejamento DCCR, apresentando os valores codificados e reais das variáveis massa de adsorvente e pH para cada configuração massa (mg) *versus* pH testado.

Experimentalmente, adicionou-se 50 mL de solução monoelementar de Cd (nos respectivos pH's) em erlenmeyers de 125 mL, com as respectivas massas dos carvões ativados (conforme a Tabela 2). Os erlenmeyers foram alocados em sistema Dubnoff termostatizado sob agitação constante (200 rpm) por 1,5 horas à $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Após, as amostras foram filtradas e alíquotas retiradas para determinação das concentrações de Cd por EAA/Chama (WELZ e SPERLING, 2008).

Diante dos valores obtidos para a concentração no equilíbrio, calculou-se a quantidade adsorvida no equilíbrio (Equação 1).

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

Equação 1: Na qual: Q é a quantidade de íon adsorvido por g de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), m é a massa do adsorvente utilizada (g), C_0 corresponde a concentração inicial do íon (mg L^{-1}), C_e é a concentração do íon em solução no equilíbrio (mg L^{-1}) e V é o volume de solução utilizado (L).

Tabela 2 - Matriz do planejamento em delineamento composto central rotacional - DCCR com quadruplicata no ponto central. (Massas: 200 a 1400 mg ou 4 g L⁻¹ a 28 g L⁻¹).

Ensaio	X ₁	Massa (mg)	X ₂	pH
1	-1,00	396,39	-1,00	3,60
2	1,00	1103,61	-1,00	3,60
3	-1,00	396,39	1,00	6,40
4	1,00	1103,61	1,00	6,40
5	0,00	750,00	0,00	5,00
6	-1,41	250,00	0,00	5,00
7	0,00	750,00	1,41	7,00
8	1,41	1250,00	0,00	5,00
9	0,00	750,00	-1,41	3,00
10	0,00	750,00	0,00	5,00
11	0,00	750,00	0,00	5,00
12	0,00	750,00	0,00	5,00

Nota: X1: codificação para a variável massa, X2: codificação para a variável pH.

Os resultados determinados nos ensaios foram tabulados e avaliados segundo análise multivariada, com auxílio do programa Statistica 5.0.

A porcentagem de remoção de Cd foi calculada conforme Schwantes (2014) (Equação 2):

$$\%R = 100 - \left(\frac{C_f}{C_0} \times 100 \right) \quad (2)$$

Equação 2: Na qual: % R é a porcentagem de remoção do metal pelo adsorvente, C_f é a concentração final do metal (mg L⁻¹) e C₀ é a concentração inicial do metal na solução (mg L⁻¹).

2.4. ESTUDOS SOBRE A CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Diante dos resultados obtidos nos estudos anteriores, determinou-se o tempo ideal para o processo de adsorção. Dessa forma, foram adicionadas em erlenmeyers de 1 L metade da massa de adsorvente correspondente a dose ideal, além de 500 mL das respectivas soluções fortificadas com pH das soluções ajustado conforme o ideal, com concentração de 10 mg L⁻¹ de Cd.

Para tal, considerou-se um reator (erlenmeyer) para cada material. Em seguida, os reatores foram agitados em sistema Dubnoff termostatizado em 12 intervalos de tempo, sendo eles: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 140, 160 e 180 min.

A cada intervalo de tempo foram retiradas alíquotas de 15 mL da solução, filtradas em papel filtro qualitativo e, posteriormente, determinadas as concentrações finais do contaminante por EAA/chama (WELZ e SPERLING, 2008) para identificação de qual mecanismo cinético controla o processo adsorativo, utilizando os modelos de

pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula, apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Modelos cinéticos de adsorção.

Modelos cinéticos de adsorção		
Pseudo-primeira ordem (HO e MCKAY, 2004)	$\log (Q_{eq} - Q_t) = \log Q_{eq} - \left(\frac{K_1}{2,303} \right) \times t$	Q_{eq} e Q_t : quantidades de adsorvato retidas por grama de adsorvente no equilíbrio. t : tempo de equilíbrio. K_1 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$): constante de velocidade de pseudo-primeira ordem.
Pseudo-segunda ordem (HO e MCKAY, 1999; MIMURA et al., 2010)	$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_{eq}} + \frac{1}{Q_{eq}} \times t$	Q_{eq} e Q_t : quantidades de adsorvato retidas por grama de adsorvente no equilíbrio. t : tempo de equilíbrio. K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$): constante de velocidade de pseudo-segunda ordem.
Elovich (HO e MCKAY, 2004; NASCIMENTO et al., 2014)	$Q_{eq} = A + B \text{Int}$	Q_{eq} e Q_t : quantidades de adsorvato retidas por grama de adsorvente no equilíbrio. A: constante de velocidade de quimissorção inicial ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$). B: indica o número de sítios ativos adequados para a adsorção (g mg^{-1}).
Difusão Intrapartícula (WEBER e MORRIS, 1963)	$q_t = K_d \times t^{0,5} + C$	Q_{eq} e Q_t : quantidades de adsorvato retidas por grama de adsorvente no equilíbrio. t : tempo de equilíbrio. K_d : constante de difusão intrapartícula ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1/2}$). C: espessura do efeito da camada limite (mg g^{-1}).

2.5. ESTUDOS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

A fim de avaliar a remoção de metais em soluções com concentrações elevadas de metais, foram desenvolvidos estudos de equilíbrio, adotando-se a melhor dose de adsorvente obtido no estudo de massa.

Para tal, as amostras foram pesadas em erlenmeyers de 125 mL e acrescidas de 50 mL das soluções em concentrações crescentes de Cd, sendo elas: 0, 5, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270 e 300.

As condições experimentais para este estudo também englobam pH da solução contaminante de 5,00, temperatura do sistema constante de 25 °C e tempo de contato entre adsorvente e adsorvato, bem como o tempo de equilíbrio determinado nos estudos de cinética. Após agitação, foram retiradas alíquotas para determinação de Cd em EAA/chama (WELZ e SPERLING, 2008).

As condições de adsorção foram avaliadas por meio dos modelos lineares de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich e Sips (Tabela 4).

Tabela 4 - Modelos matemáticos lineares utilizados para testes de equilíbrio.

Modelos cinéticos de equilíbrio		
Langmuir (LANGMUIR 1918)	$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{C_m} + \frac{1}{K_L C_m C_e}$ $\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_{eq}}{q_m}$	<p>C_e ou C_{eq}: concentração no equilíbrio, Q_e ou Q_{eq}: quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente, K_L ou $q_m b$ e C_m: refletem corretamente a natureza do material adsorvente e podem ser usados para comparar o desempenho da adsorção, C_m ou q_m: capacidade máxima de adsorção, K_L ou $q_m b$: forças de interação adsorvente-adsorvente.</p>
Freundlich (FREUNDLICH 1906)	$\log q_{eq} = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_{eq}$	<p>C_{eq}: concentração no equilíbrio, q_{eq}: quantidade adsorvida em equilíbrio por unidade de massa de adsorvente, K_f e n: parâmetros de Freundlich.</p>
Dubinin-Radushkevich (DUBININ e RADUSHKEVICH 1947)	$\ln Q_{eq} = \ln Q_d - B d \varepsilon^2$ $\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_{eq}}\right)$	<p>Q_{eq}: quantidade de íons adsorvidos por unidade de massa do adsorvente (mol g^{-1}), Q_d: capacidade de adsorção (mol L^{-1}), B_d: coeficiente relacionado à energia de sorção ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$), '$\varepsilon$': potencial de Polanyi, R: constante universal dos gases ($\text{KJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), T: temperatura (K), C_{eq}: concentração de equilíbrio em fase líquida (mol L^{-1}).</p>
Sips (SIPS 1948)	$\ln \left(\frac{Q_{eq}}{Q_{max} - Q_{eq}} \right) = \frac{1}{n} \ln C_{eq} + \frac{1}{n} \ln K_L$	<p>Q_{eq} é a quantidade do íon adsorvida por unidade de massa do adsorvente (mol g^{-1}), Q_{max} é a capacidade máxima de adsorção (Langmuir) (mg g^{-1}), n relaciona-se a heterogeneidade do material adsorvente (Freundlich), e K_L é a constante relacionada as forças de interação entre adsorvente e adsorvato.</p>

2.6. TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

Testes foram realizados para verificar a influência da temperatura no processo de adsorção. A melhor dose observada no teste de massa acrescida em erlenmeyers de 125 mL com 50 mL da solução contaminante, na concentração de 50 mg L^{-1} , em pH 5,0, foram agitados a 200 rpm em diferentes temperaturas, sendo elas: 15, 25, 35, 45 e $55 \text{ }^\circ\text{C}$.

Após o período de agitação foram retiradas alíquotas para determinação das concentrações de metais por meio de EAA/chama (WELZ e SPERLING, 2008). A partir dos resultados obtidos nas determinações, foram calculados os parâmetros de energia livre de Gibbs (ΔG), entalpia (ΔH) e entropia (ΔS), objetivando avaliar os parâmetros termodinâmicos e investigar a natureza do processo (SARI et al., 2007), a partir das equações apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros termodinâmicos utilizados para o mecanismo de adsorção.

Parâmetros termodinâmicos		
Energia livre de Gibbs (ΔG) (SARI et al., 2007; GONÇALVES et al., 2008)	$\Delta G = -RT \ln K_d$	K_d : relação entre a quantidade adsorvida por unidade do adsorvente (Q_{eq}) e a concentração em equilíbrio na solução (C_{eq}). R : constante dos gases (8,314 J mol ⁻¹ K ⁻¹). T é a temperatura utilizada no experimento (K).
Variação de entalpia (ΔH) e Variação de entropia (ΔS) (SARI et al., 2007; GONÇALVES et al., 2008)	$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$	K_d : relação entre a quantidade adsorvida por unidade do adsorvente (Q_{eq}) e a concentração em equilíbrio na solução (C_{eq}). R : constante dos gases (8,314 J mol ⁻¹ K ⁻¹). T é a temperatura utilizada no experimento (K).

2.7. ELUIÇÃO EM SOLUÇÃO ÁCIDA

Com a finalidade de verificar a capacidade de reutilização dos adsorventes no processo, realizou-se ensaios de eluição em meio ácido. Para tal, após a realização dos testes de equilíbrio, os adsorventes foram secos em estufa a 60 °C por 24 h. A massa do adsorvente obtido após a secagem foi disposta em erlenmeyers de 125 mL em contato com 50 mL de solução de HCl (0,1 mol L⁻¹) durante 90 min, com temperatura e agitação constantes, para em seguida determinar das concentrações finais por meio de EAA/chama (WELZ e SPERLING, 2008).

O processo de eluição refere-se ao inverso da adsorção. Dessa forma, espera-se que ocorra a dessorção do contaminante, permitindo a reutilização do material adsorvente e a obtenção do material contaminante. Além disso, para o cálculo da porcentagem dessorvida, utiliza-se a Equação 3.

$$D = \left(\frac{C_{eq} (des)}{C_{eq} (ads)} \right) \times 100 \quad (3)$$

Equação 3: no qual, $C_{eq}(des)$ (mg L⁻¹) e $C_{eq}(ads)$ (mg L⁻¹) referem-se as concentrações de Cd, Pb e Cr dessorvidas e a concentração adsorvida dos metais no equilíbrio pelos adsorventes.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS ADSORVENTES

A partir das ativações realizadas, foram produzidos dois carvões para avaliação de remediação de Cd em águas, sendo eles: CT *in natura* + CO₂ (ativação física) e CT NaOH + CO₂ (ativação química e física).

Ativações químicas ou físicas são capazes de alterar as características do material precursor e dar origem a carvões ativados com elevada área superficial,

característica fundamental no processo adsorptivo (KAOUAH et al., 2013). Ambos os carvões ativados originados nesse estudo foram quimicamente caracterizados e os resultados apresentados na Tabela 6.

Tabela 6- Resultados das determinações químicas realizadas nos adsorventes CT *in natura* + CO₂ (ativação física) e CT NaOH + CO₂ (ativação química e física).

	P	K	Ca	Mg	Cu	Zn	Mn	Fe	Cd	Pb	Cr
Adsorventes	----- g Kg ⁻¹ -----				-----mg kg ⁻¹ -----						
CT <i>in natura</i> + CO ₂	<LQ	115,15	71,40	16,95	31,00	339,00	555,00	963,00	20,00	61,00	25,00
CT NaOH + CO ₂	<LQ	12,05	41,80	15,60	23,00	404,00	633,00	806,00	4,00	90,00	36,00

Nota: LQ (limites de quantificação): K = 0,01, Ca = 0,005, Mg = 0,005, Cu = 0,005, Fe = 0,01, Mn = 0,01, Zn = 0,005, Cd = 0,005, Pb = 0,01, Cr = 0,01 (mg kg⁻¹).

Como pode ser observado na Tabela 6, os resultados determinados evidenciam uma alteração na concentração de elementos nos carvões, quando comparados entre si.

Quando alterado, física ou quimicamente, o material precursor pode apresentar diferentes variações na sua composição química. Essa variação química relaciona-se diretamente as condições iniciais do material precursor e, principalmente, as ativações realizadas no material (SHAFEEYAN et al., 2010), pois a ativação a partir de soluções químicas ativantes ou a inserção do material em elevadas temperaturas podem extrair ou modificar parte dos elementos que compõem o material inicial (SCHWANTES et al., 2018b; XING et al., 2012). Ademais, a lavagem do material após a pirólise, até pH neutro, pode ter influenciado na variação da concentração dos elementos (NACKE et al., 2017).

Alterações químicas na composição dos materiais (biomassas vegetais) também foram observadas por Schwantes et al. (2018a), em modificações químicas realizadas com diferentes soluções (H₂SO₄, NaOH e H₂O₂).

3.2. DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO (pH_{PCZ})

Foi determinado o pH correspondente ao ponto de carga zero (pH_{PCZ}) para os adsorventes estudados. A Figura 1 apresenta os resultados observados para cada um dos materiais, sendo obtidos pH_{PCZ}s iguais a 11,11 para CT *in natura* + CO₂ e 10,86 para CT NaOH + CO₂.

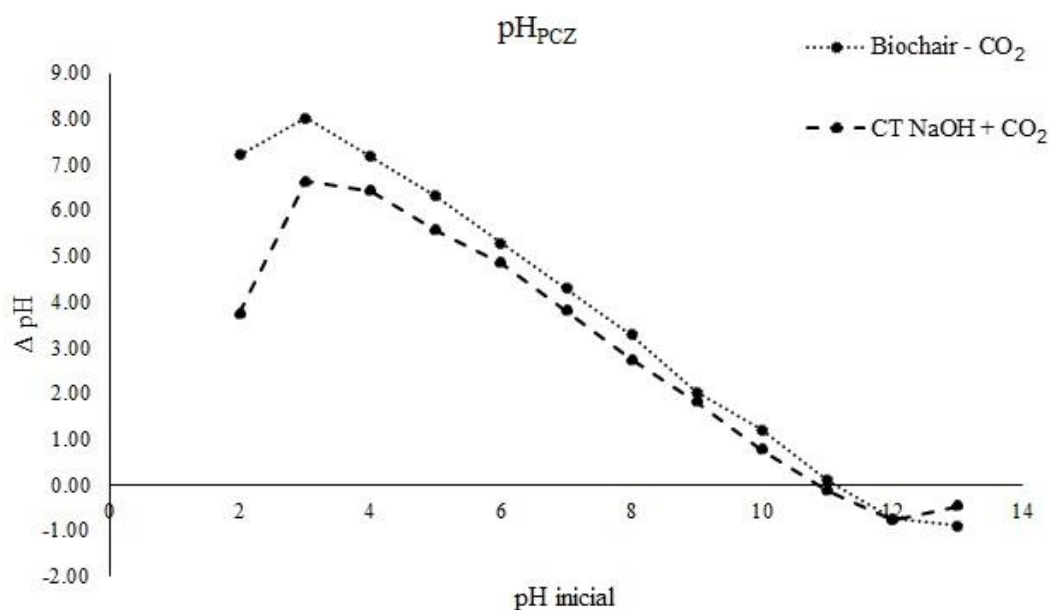


Figura 1 - pH_{PCZ} determinados para os adsorventes CT *in natura* + CO_2 e CT NaOH + CO_2 .

De acordo com Pezoti et al. (2016) o pH_{PCZ} corresponde ao fato de que carga na superfície do adsorvente seja igual a zero. Dessa forma, quando o $pH_{PCZ} > pH$ da solução a superfície do adsorvente terá preferência por adsorção de ânions, caso o contrário ocorra ($pH_{PCZ} < pH$ da solução) a superfície do adsorvente terá preferência por adsorção de cátions. Contudo, o pH_{PCZ} apenas permitirá uma previsão da preferência adsorptiva do material, sendo necessárias outras caracterizações para definir a eficiência do processo (PINTOR et al., 2013).

Os resultados determinados no pH_{PCZ} são diretamente influenciados pelo formato de ativação química a que forem submetidos e, também, às características do material precursor. Nesse sentido, Song et al. (2010) observaram valores tão elevados quanto aos observados nesse estudo para carvões ativado de casca de coco com ativação com NaOH, encontrando valores de pH_{PCZ} igual a 10,10.

Hassan, Abdel-Mohsen e Fouda (2014) citam que ativações físicas realizadas com CO_2 , permitem que uma quantidade elevada de materiais voláteis seja liberada e que devido as inúmeras reações que ocorrem durante o processo o pH do material pode tornar-se mais alcalino, conseqüentemente, influenciando o pH_{PCZ} do carvão. Oda (2017) verificou pH_{PCZ} igual a 10,50 em carvão comercial ativado fisicamente e, também, valores mais alcalinos em carvões ativados fisicamente, tendo como material precursor lodo biológico de indústrias têxtil e de papel.

3.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Na Figura 2 são apresentadas as micrografias de varredura eletrônica (MEV) em diferentes aproximações para os carvões ativados CT *in natura* + CO₂ e CT NaOH + CO₂.

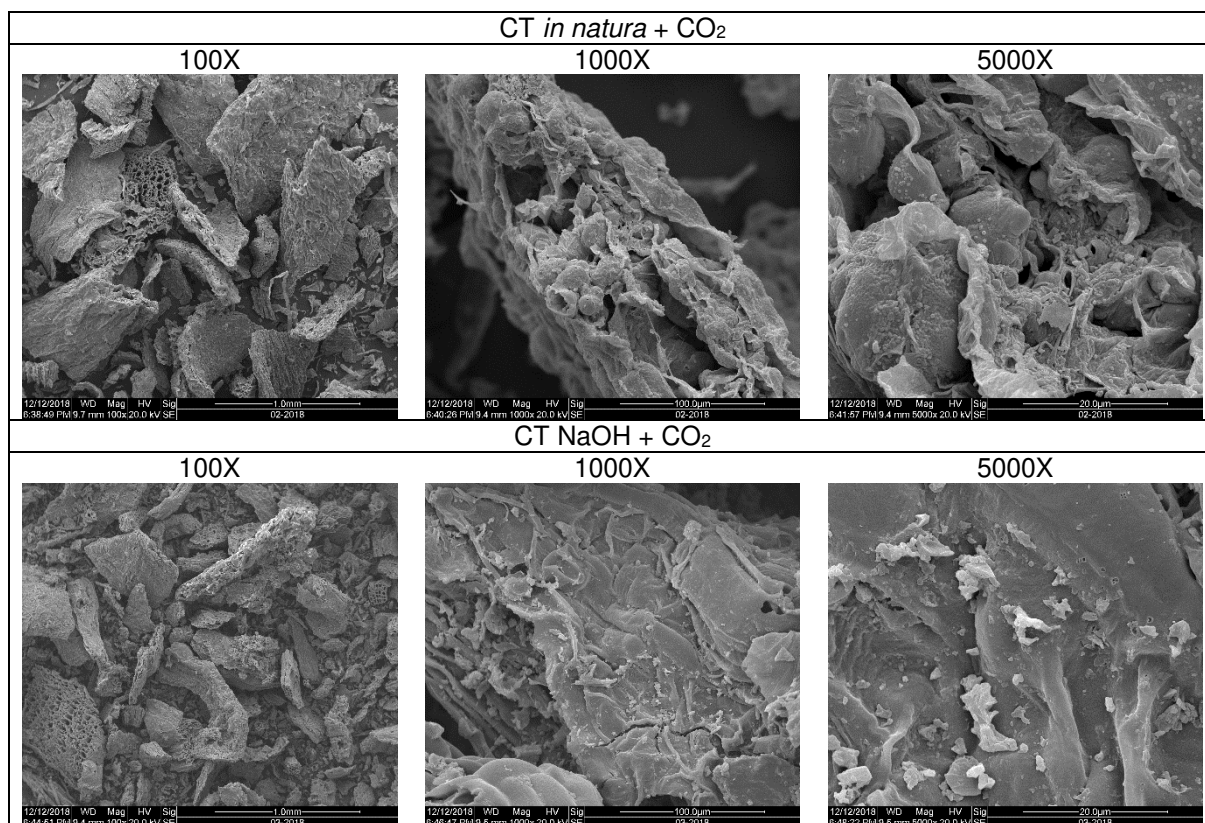


Figura 2 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para os materiais CT *in natura* + CO₂ e CT NaOH + CO₂ em aproximações de 100, 1000 e 5000 vezes.

A visualização das amostras obtidas por meio de MEV mostram variações na morfologia da superfície dos adsorventes. Contudo, em ambos os materiais avaliados observam-se estruturas irregulares e heterogênicas, com aspecto esponjoso. Essa observação foi realizada por Nacke et al. (2017) e Schwantes et al. (2018) em biossorventes oriundos de *Jatropha curcas* L. e cascas de mandioca e pinus. De acordo com Nacke et al. (2017), essa característica é um indício de boa capacidade de adsorção de possíveis contaminantes.

3.4. ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DOS ADSORVENTES (FT-IR)

Um dos fatores que deve ser considerado no processo adsorptivo é a caracterização por meio dos espectros de infravermelho. Nesse aspecto os grupos funcionais presentes nos materiais podem ser deduzidos por meio dos estiramentos

vibracionais obtidos em determinação de espectroscopia (NUNTHAPRECHACHAN, PENGPANICH e HUMSOM, 2013).

Na Figura 3 podem ser observados os espectros de infravermelho determinados nos materiais em estudo (CT *in natura* + CO₂ e CT NaOH + CO₂).

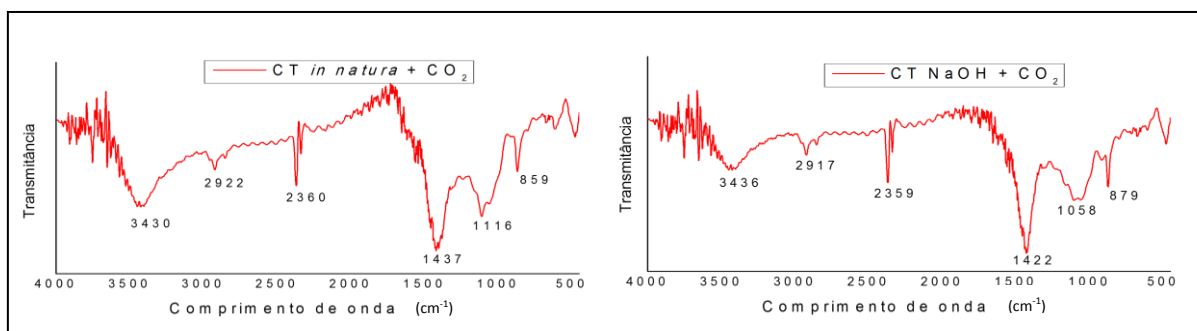


Figura 3 - Análise de espectro infravermelho de 4000 a 400 cm⁻¹ para os adsorventes CT *in natura* + CO₂ e CT NaOH + CO₂.

Ao que diz respeito da interpretação dos dados obtidos (Figura 3), os estiramentos vibracionais observados próximos ao comprimento de onda 3400 nm⁻¹ sugerem a presença de vibrações de estiramentos O-H inferindo a presença de água nos carvões (DOVBESHKO et al., 2002, FENG et al., 2011).

Os estiramentos vibracionais observados nos comprimentos de onda de 2360 e 2359 nm⁻¹, para CT *in natura* + CO₂ e CT NaOH + CO₂, respectivamente, indicam estiramento vibracional C=O, sugerindo a presença de diferentes moléculas isotópicas de CO₂ formadas em reações (BOCCUZZI et al., 1998).

Identificaram-se estiramentos vibracionais entre 1445 a 1440 nm⁻¹ que sugerem a presença de bandas C-H, deduzindo a presença de lipídios, polissacarídeos e proteínas (SCHULZ e BARANSKA, 2007). Ainda, pode ser observado nos adsorventes estiramentos vibracionais relacionados a presença de aminas e hidroxilas (1118 e 1058 nm⁻¹) presentes na lignina (possivelmente em função do material precursor - tabaco).

Essa é uma característica de elevada importância, tendo em vista que a presença desses compostos favorece a interação entre íons metálicos e o adsorvente (WAN NGAH e HANAFIAH, 2008).

Os estiramentos vibracionais observados nos comprimentos de onda 879 nm⁻¹ e 859 nm⁻¹ deduzem a presença de C-O, sugerindo a presença de carbonatos nos adsorventes (SMIDT e MEISSL, 2007). A presença de carbonatos na superfície do

material adsorvente é extremamente positiva ao processo adsorptivo, uma vez que esse grupo funcional pode atuar na retenção de íons metálicos (HE et al., 2015; SABER-SAMANDARI et al., 2014).

3.5. POROSIMETRIA DOS ADSORVENTES (BET E BJH)

Os resultados determinados na caracterização textural dos adsorventes CT *in natura* + CO₂ e CT NaOH + CO₂ são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Caracterização da porosimetria dos adsorventes CT *in natura* + CO₂ e CT NaOH + CO₂

Material	Parâmetros		
	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Volume de poro (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro de poro (nm)
CT <i>in natura</i> + CO ₂	2,39	0,0090	1,54
CT NaOH + CO ₂	103,40	0,0285	1,67

Observa-se, a partir da caracterização textural dos materiais, um aumento considerável na área superficial do carvão ativado com ativação química e física (CT NaOH + CO₂), quando comparado, ao material apenas ativado fisicamente (CT *in natura* + CO₂). Dessa forma, é possível considerar que a ativação química é responsável por um aumento considerável na área superficial do material, sendo essa uma das premissas necessárias para a favorabilidade do processo adsorptivo (DE COSTA, FURMANSKI e DOMINGUINI, 2015).

Pinto, Silva e Saraiva (2012), ao produzirem carvão ativado de caroço de buriti apenas com ativação física, obtiveram valores de 26,363 m² g⁻¹ de área superficial, valor acima do encontrado no presente estudo para o material fisicamente ativado. Contudo, os autores mencionam que as características do material precursor são fundamentais nos resultados obtidos.

Tongpoothorn et al. (2011), em estudo realizado com carvão ativado a partir de *Jatropha curcas* com ativação de NaOH, encontrou valor de área superficial de 1873 m² g⁻¹, valor este superior ao observado nesse estudo para ativação semelhante. Contudo, os autores mencionam que as características observadas no material precursor interferem diretamente nos resultados observados ao final do processo, corroborando com os resultados observados na ativação física.

No que tange à volume de poros, é possível observar aumento no carvão ativado quimicamente, quando comparado ao material CT *in natura* + CO₂, novamente evidenciando a eficiência da ativação química no processo (DE COSTA, FURMANSKI

e DOMINGUINI, 2015). Contudo, os carvões ativados avaliados nesse estudo, apresentaram volume de poros inferiores aos encontrados por Ibrahim et al. (2016), que observaram valores de $0,320 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para carvão ativado de *Ulva lactuca*.

No que diz respeito ao diâmetro de poro, observa-se uma proximidade entre os carvões avaliados (Tabela 7) e evidenciam que os carvões ativados apresentam textura predominantemente microporosa, uma vez que o diâmetro de poros encontrados é inferior ou muito próximo à $2,00 \text{ nm}$ (IUPAC, 1985), sendo esta uma das principais características que favorecem o processo de adsorção (KAWAHIGASHI, 2012).

Xu et al. (2011) avaliaram diferentes temperaturas na produção de carvão ativado a partir de caroço de damasco ativado com NaOH e evidenciaram que, em temperaturas mais baixas de carbonização ($400 \text{ }^\circ\text{C}$), foram observados melhores resultados de área superficial específica, volume de poros e diâmetro de poros do que quando a carbonização ocorria em temperaturas mais elevadas ($800 \text{ }^\circ\text{C}$). Nesse sentido, a temperatura de carbonização pode ter sido um fator importante para os valores observados na caracterização textural, além, de como já mencionado, as características do material precursor.

3.6. DOSE ADSORVENTE E EFEITO DO pH

Observa-se na Tabela 8 os valores obtidos para análise de variância dos ensaios, de acordo com os níveis propostos pelo Delineamento Central Composto Rotacional (DCCR), na avaliação da influência das doses de adsorvente e influência do pH da solução na remoção de Cd.

Os resultados apresentados na Tabela 8 evidenciam a diferença estatística em nível de 5% de significância para a fonte de variação Massa, tanto nos modelos linear, quanto quadrático, demonstrando que o processo de adsorção de Cd para ambos os adsorventes depende intimamente da quantidade de adsorvente disponível, e não do pH da solução na faixa estudada.

A Figura 4 apresenta as superfícies de resposta para a remoção de Cd, para os adsorventes estudados, mediante doses crescentes de adsorvente e faixa de pH da solução contaminante.

Tabela 8 - Análise de Variância (ANOVA) do modelo previsto para influência das doses de adsorvente e influência do pH da solução na remoção de Cd para os carvões ativados CT *in natura* + CO₂ e CT NaOH + CO₂

Causas de variação (CV)	Graus de liberdade (GL)	Quadrados médios	
		CT <i>in natura</i> + CO ₂	CT NaOH + CO ₂
Massa (L)	1	18779,28**	12201,46**
Massa (Q)	1	3909,12**	3934,57**
pH (L)	1	0	220,96
pH (Q)	1	21,45	2,09
Massa x pH	1	0,01	613,95
Resíduos	6		
Total	11		

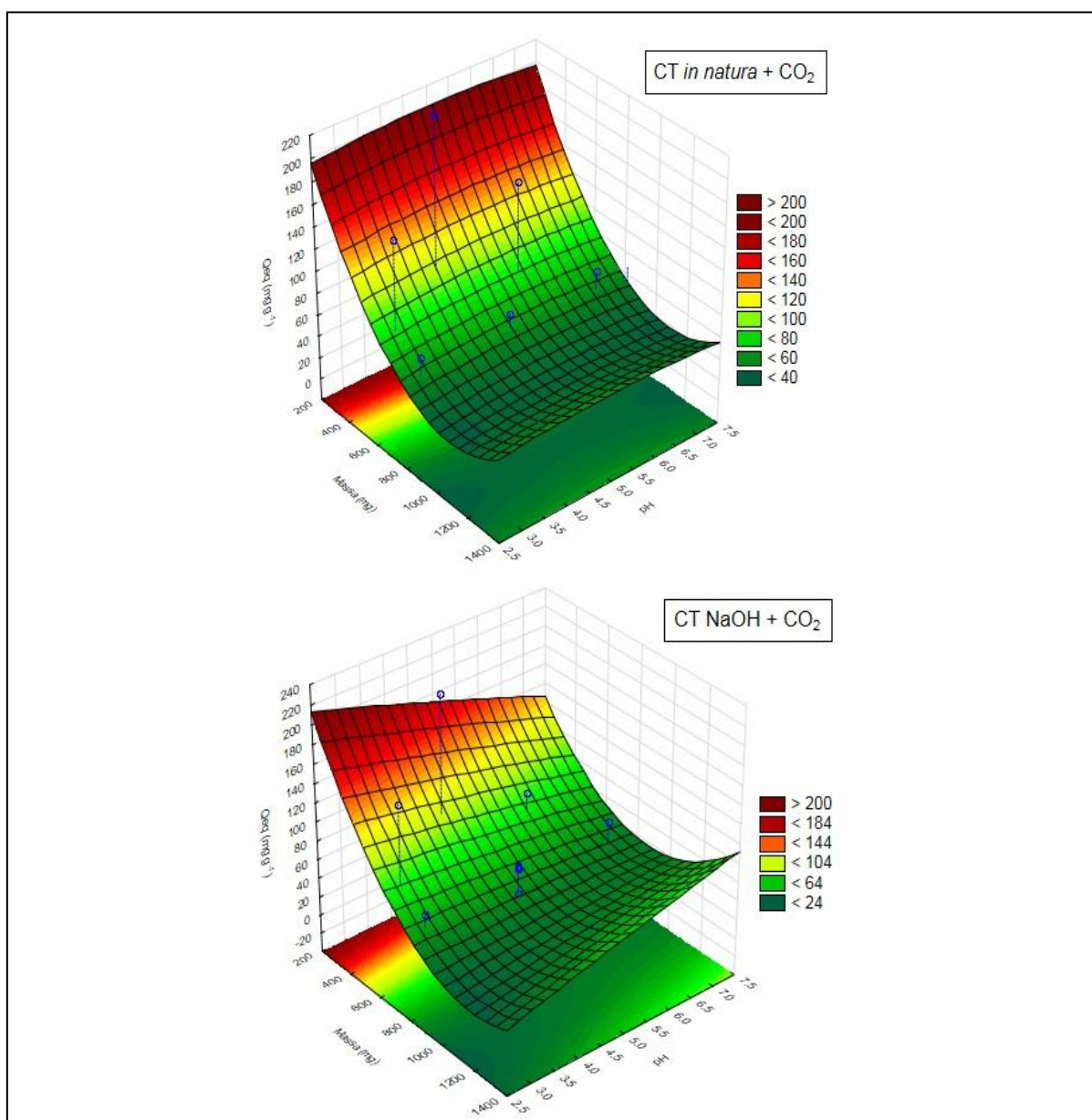


Figura 4 - Superfícies de resposta para remoção de Cd em função da dose adsorvente (Massas: 200 a 1400 mg ou 4 g L⁻¹ a 28 g L⁻¹) e efeito do pH da solução contaminante, condições experimentais de 1,5 h, 200 rpm à 25 °C.

Apresenta-se na literatura que a diminuição na capacidade adsortiva, em função do aumento da dose de material, pode estar relacionada a formação de aglomerados no material, reduzindo a área superficial e, conseqüentemente, a capacidade adsortiva (BARROS, BRUNS e SCARMINIO, 2010; EL-SADAAWY e ABDELWAHAB, 2014).

Em relação a porcentagem de remoção de Cd das soluções pelos materiais avaliados em estudos preliminares, o CT *in natura* + CO₂ removeu 100 % de todo contaminante, enquanto que o CT NaOH + CO₂ removeu 82 %.

3.7. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Os estudos de cinética de adsorção são importantes para elucidar a dinâmica das reações no processo adsortivo, em termos de ordem da constante da velocidade. A partir dos estudos cinéticos é possível projetar e modelar o início do processo de adsorção (CAZETTA et al., 2011).

Na Figura 5 são apresentados os resultados obtidos para adsorção de Cd²⁺, pelos carvões ativados CT *in natura* + CO₂ e CT NaOH + CO₂ e o efeito do tempo de contato entre adsorvente e a solução contaminante.

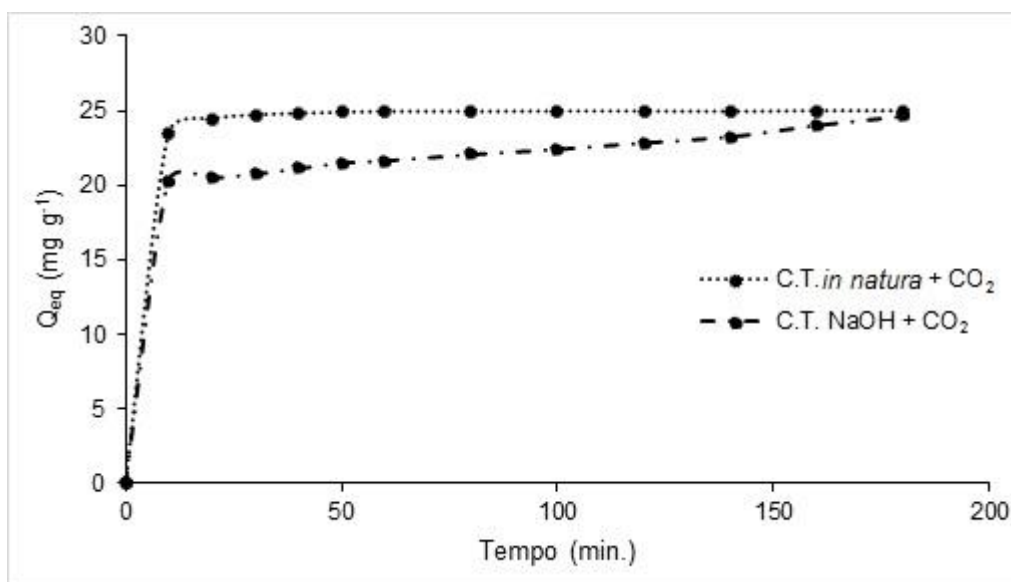


Figura 5 - Efeito do tempo de contato entre carvões ativados CT *in natura* + CO₂ e CT NaOH + CO₂ e solução contaminante de Cd²⁺.

A partir dos resultados obtidos (Figura 5), observa-se que após 45 minutos de agitação, o sistema sortivo entra em equilíbrio químico, não havendo grandes

incrementos para adsorção de Cd^{2+} pelos carvões ativados CT *in natura* + CO_2 e CT NaOH + CO_2 após esse período.

Os resultados relativos à cinética de adsorção (Figura 5) foram linearizados pelos modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula para os carvões ativados CT *in natura* + CO_2 e CT NaOH + CO_2 , empregados na remoção de Cd^{2+} de águas contaminadas.

Nas Tabelas 9 e 10 são apresentados os resultados dos parâmetros cinéticos inerentes as linearizações pelos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula.

Tabela 9 - Parâmetros cinéticos para remoção de Cd^{2+} pelos carvões ativados CT *in natura* + CO_2 e CT NaOH + CO_2

Parâmetros / Adsorventes	CT <i>in natura</i> + CO_2	C.T. NaOH + CO_2
Pseudo-primeira ordem	----- Cd^{2+} -----	
K_1 (min^{-1})	0,0267	0,0111
Q_{eq} (cal.) (mg g^{-1})	0,6340	5,5390
R^2	0,728	0,904
Pseudo-segunda ordem		
K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	0,0910	0,0060
Q_{eq} (cal.) (mg g^{-1})	24,7650	22,0850
R^2	1,000	0,997
Elovich		
a ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	23,0870	16,0940
b (g mg^{-1})	0,4080	1,4560
R^2	0,700	0,873

Nota: K_1 : constante de velocidade de primeira ordem; Q_{eq} : quantidades de adsorvato retidas por grama de adsorvente no equilíbrio; K_2 : constante de velocidade de pseudo-segunda ordem; a: constante que indica a velocidade de quimissorção inicial; b: número de sítios adequados para a adsorção, relacionado com a extensão de cobertura da superfície e a energia de ativação da quimissorção; R^2 : coeficiente de determinação.

No que tange aos modelos cinéticos aplicados nesse estudo (Tabela 9) o modelo de pseudo-primeira ordem não apresentou ajustes matemáticos satisfatórios para o material CT *in natura* + CO_2 ($R^2 = 0,728$). Dessa forma, não explicando de maneira adequada o fenômeno sortivo observado. Já o material CT NaOH + CO_2 apresentou ajuste mais elevado ($R^2 = 0,904$).

Diante dos resultados obtidos (Tabela 9), observam-se bons ajustes matemáticos (R^2) para o modelo de pseudo-segunda ordem, sendo este aplicável satisfatoriamente em ambos os materiais avaliados na remoção de Cd^{2+} . Além disso, os valores de $Q_{\text{eq exp}}$ obtidos para o modelo de pseudo-segunda ordem aproximam-se

dos valores experimentais ($Q_{eq\ exp.}$), conferindo aos ensaios bom ajuste e precisão do modelo (FAROOQ et al., 2011).

É válido mencionar que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem descreve bem os processos de adsorção química, envolvendo doação ou troca de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente, como forças covalentes e de troca iônica (NETA et al. 2012). Nesse sentido, os bons ajustes observados sugerem que a adsorção é preferencialmente controlada pela quimissorção.

Resultados semelhantes foram observados por Cazetta et al. (2011), em estudo de adsorção de azul de metileno com carvão ativado proveniente de cascas de coco ativado com NaOH. Já Alslaihi et al. (2013), em estudo de remoção de Cd por meio de carvão de caroço de azeitona ativado fisicamente, também observaram que o melhor modelo cinético observado foi o de pseudo-segunda ordem.

Já o modelo de Elovich não apresentou bons ajustes para os materiais avaliados.

A Figura 6 apresenta os dados experimentais submetidos ao modelo cinético de difusão intrapartícula.

É possível verificar (Figura 6 - A e B) que o carvão ativado CT *in natura* + CO₂ não apresentou bons ajustes ao modelo de difusão intrapartícula. Já o carvão ativado CT NaOH + CO₂ apresentou bom ajuste ao modelo. Contudo, ambos os materiais demonstram que pelo menos parte do fenômeno de adsorção pode ser explicado pela transferência intrapartícula, tendo em vista que o material apresenta elevada porosidade.

A Figura 6 (A) não é linear durante todo o processo, o que sugere que o mecanismo de difusão não é dominante, diferentemente do da Figura 6 (B). No caso do material CT *in natura* + CO₂, os dados podem ser representados por três fases lineares (fase inicial: efeito da camada limite e de transferência de massa externa, seguida da difusão das moléculas para os sítios internos e, por fim, observa-se equilíbrio, sugerindo diminuição da etapa de difusão intrapartícula) (NETA et al., 2012).

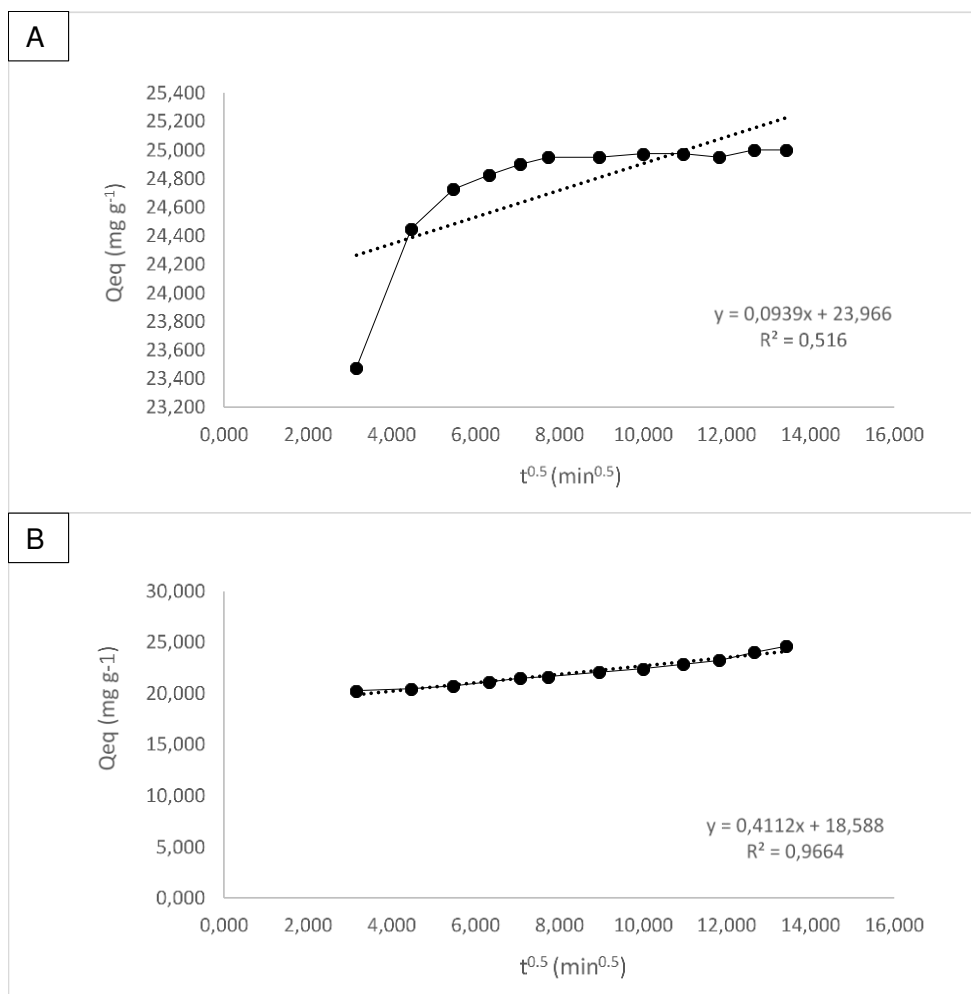


Figura 6 - Efeito do tempo de contato pelo modelo cinético de difusão intrapartícula aos carvões ativados CT *in natura* + CO_2 (A) e CT NaOH + CO_2 (B) e solução contaminante de Cd^{2+} .

De acordo com os resultados de difusão intrapartícula apresentados na Tabela 10, o modelo apresentou bons ajustes matemáticos, exceto para a reta C do material CT *in natura* + CO_2 , evidenciando, assim, as etapas limitantes do processo de adsorção de Cd^{2+} , ou seja, deduzindo a movimentação da partícula de Cd^{2+} para dentro dos poros do adsorvente.

Tabela 10 - Resultados referentes a cinética de adsorção de Cd²⁺ linearizados pelo modelo de difusão intrapartícula pelos carvões ativados CT *in natura* + CO₂ e CT NaOH + CO₂

Adsorvente		CT <i>in natura</i> + CO ₂		
Parâmetros	Reta A (10 a 30 min.)	Reta B (40 a 60 min.)	Reta C (80 a 180 min.)	
K _{id} (g mg ⁻¹ min. ^{-1/2})	0,550	0,088	0,010	
C _i (mg g ⁻¹)	21,813	24,270	24,868	
R ²	0,945	0,993	0,502	
Adsorvente		CT NaOH + CO ₂		
Parâmetros	Reta A (10 a 30 min.)	Reta B (40 a 60 min.)	Reta C (80 a 180 min.)	
K _{id} (g mg ⁻¹ min. ^{-1/2})	0,203	0,372	0,569	
C _i (mg g ⁻¹)	19,615	18,806	16,778	
R ²	0,972	0,955	0,960	

Nota: K_{id}: constante de difusão intrapartícula; C_i: sugere a espessura do efeito da camada limite; R²: coeficiente de determinação.

3.8. EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Os resultados observados para os estudos de equilíbrio com o contaminante Cd²⁺ (Tabela 11) evidenciam que ajustes satisfatórios (R²) foram observados para o modelo de Langmuir. Nesse sentido, sugere-se que os dados observados experimentalmente são satisfatoriamente representados por este modelo, indicando que parte do processo adsorptivo ocorre em monocamadas (DADA et al., 2012).

O modelo matemático de Langmuir ainda apresenta alguns parâmetros fundamentais no entendimento do processo, entre eles a quantidade máxima de adsorção (Q_m), que apresentou elevados teores para ambos os carvões estudados (78,7402 mg g⁻¹ para CT *in natura* + CO₂ e 82,6446 para CT NaOH + CO₂).

Outro parâmetro importantíssimo no processo adsorptivo no modelo de Langmuir é o K_L, que se trata da energia de ligação entre adsorvente e adsorvato. Dessa forma, quanto maior forem os valores observados para K_L maior será o tempo de retenção do material (FOO e HAMEED, 2010; DADA et al., 2012).

Quando se comparam os materiais avaliados nesse estudo, observa-se que o material CT *in natura* + CO₂, apesar de ter apresentado Q_m inferior ao CT NaOH + CO₂, apresenta valor de K_L 67 % mais elevado, o que sugere boa capacidade de remoção e retenção de contaminante.

Quando contrastados os valores obtidos no presente estudo a outros trabalhos com carvão ativado visando a remediação de Cd, observa-se que os materiais CT *in natura* + CO₂ e CT NaOH + CO₂ apresentam capacidade de remoção superior, em alguns casos (Tabela 12).

Tabela 11 - Parâmetros lineares de equilíbrio de adsorção para os modelos de Langmuir, Freundlich, D-R e Sips para remoção de Cd pelos carvões ativados CT *in natura* + CO₂ e CT NaOH + CO₂

Parâmetros	Adsorventes	
	CT <i>in natura</i> + CO ₂	CT NaOH + CO ₂
Langmuir		
Qm (mg g ⁻¹)	78,7402	82,6446
K _L (L mg ⁻¹)	1,0855	0,3548
R ²	0,968	0,965
Freundlich		
Kf (mg g ⁻¹)	13,5114	20,4644
n	1,1358	2,0868
R ²	0,963	0,972
D-R		
Qd (mol L ⁻¹)	0,003	0,0033
E	13,8675	11,4708
R ²	0,946	0,935
Sips		
n	0,7405	0,3689
K _s	0,720	0,165
R ²	0,978	0,958

Nota: Qm (mg g⁻¹): capacidade máxima de adsorção, K_L ou b (L mg⁻¹): constante relacionada com as forças de interação adsorvente/adsorvato, R₂: coeficiente de determinação, Kf (L mg g⁻¹): relacionado com a capacidade de adsorção, n: relacionado com a heterogeneidade do sólido, Qd: capacidade máxima de adsorção, E: energia média de sorção, n relaciona-se a heterogeneidade do material adsorvente, e K_s é a constante de Sips.

Tabela 12 - Comparativo entre a capacidade de remoção de Cd dos materiais desenvolvidos no presente estudo a outros materiais adsorventes

Adsorvente	Capacidade adsortiva (mg g ⁻¹)	Referência
<i>Ulva Lactuca</i> (CA)	84,60	Ibrahim, Hassan e Azab (2016).
CT NaOH + CO ₂ (CA)	82,64	A autora.
CT <i>in natura</i> + CO ₂ (CA)	78,74	A autora.
Resíduos de uva (CA)	58,20	Sardella et al. (2015).
Carroço de azeitona (CA)	11,72	Alslaibi et al. (2013).
Bambu (CA)	0,19	Lo et al. (2012).

Nota: Carvão Ativado (CA)

Quanto aos ajustes observados para o modelo de matemático de Freundlich (R²) (Tabela 11), esses também são considerados adequados, evidenciando que a adsorção em multicamadas também ocorre (DADA et al., 2012).

No que diz respeito a capacidade de adsorção (Kf), observa-se que os materiais adsorventes CT NaOH + CO₂ e CT *in natura* + CO₂ apresentaram capacidade de remoção de 20,4644 e 13,5114 mg g⁻¹, respectivamente. Além de apresentarem elevada capacidade adsortiva, esses materiais ainda apresentam valores de “n” superiores a 1, sugerindo boa reatividade dos sítios ativos presentes

nos adsorventes com o contaminante Cd^{2+} , fator que favorece a adsorção (GONÇALVES Jr. et al., 2012).

O modelo de D-R apresentou bons ajustes para ambos os materiais sugerindo (Tabela 11), a partir dos resultados observados do parâmetro “E”, que as ligações observadas entre os materiais CT *in natura* + CO_2 e CT NaOH + CO_2 e o contaminante Cd são químicas, indicando quimissorção no sistema, em função de os valores desse parâmetro serem superiores a 8 KJ mol^{-1} (WAN NGAH e HANAFIAH, 2008).

A partir do apresentado, o processo adsorativo pelos materiais CT *in natura* + CO_2 e CT NaOH + CO_2 pode ser melhor explicado pelos modelos de Langmuir e Freundlich, tendo em vista que em ambos foi observado R^2 satisfatório, o que, segundo Gonçalves Jr. et al. (2012), é possível, tendo em vista que existe mais de um tipo de sítio de adsorção interagindo com o contaminante.

3.9. TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

Diante dos estudos relacionando a influência da temperatura no processo adsorativo, foram estimados os parâmetros termodinâmicos ΔG , ΔH e ΔS , apresentados na Tabela 13.

Verifica-se nessa tabela que a capacidade de remoção de Cd^{2+} (Q_{eq}) foi semelhante entre os carvões ativados. É válido ressaltar que os estudos termodinâmicos realizados no presente estudo não objetivam determinar a temperatura ideal para o processo adsorativo, tendo em vista que as condições práticas de tratamento de efluentes ocorrem em temperatura ambiente, sendo economicamente inviável o aquecimento ou resfriamento dos efluentes para favorecer o processo adsorativo (CRINI e BADOT, 2008). Contudo, fato bastante positivo do presente estudo é que não foi observada elevada diferença quanto a quantidade adsorvida versus temperatura do sistema, inferindo que o processo adsorativo pelos materiais estudados pode ser aplicado em diferentes condições de temperatura.

Ao que se trata dos parâmetros termodinâmicos, esses auxiliam no entendimento da dinâmica e da natureza físico e química do processo (SCHWANTES et al., 2018b).

Os parâmetros termodinâmicos observados na Tabela 13 indicam que o processo de adsorção de Cd^{2+} por CT *in natura* + CO_2 é espontâneo em todas as temperaturas avaliadas. De modo semelhante, o processo de adsorção por CT NaOH

+ CO₂ também é espontâneo em todas as temperaturas observadas, em função dos valores negativos de ΔG (WAN NGAH e HANAFIAH, 2008).

Tabela 13 - Parâmetros termodinâmicos para os carvões ativados CT *in natura* + CO₂ e CT NaOH + CO₂ na remoção de Cd²⁺.

Carvão ativado	Temp °C	----- Cd ²⁺ -----				
		Q _{eq}	ΔG	ΔH	ΔS	R ²
CT <i>in natura</i> + CO ₂	15	12,460	-19,557			
	25	12,418	-19,724			
	35	12,408	-19,891	-14,749	16,695	0,636
	45	12,390	-20,058			
	55	12,400	-20,225			
CT NaOH + CO ₂	15	12,444	-43,329			
	25	12,457	-44,247			
	35	12,447	-45,164	-16,917	91,708	0,692
	45	12,477	-46,081			
	55	12,474	-46,998			

Nota: Q_{eq} (mg g⁻¹); ΔG (KJ mol⁻¹); ΔH (KJ mol⁻¹); ΔS (J mol⁻¹ K⁻¹).

Os valores de ΔH calculados assumiram valores menores do que zero ($\Delta H < 0$) para ambos os materiais avaliados, conforme verificado na Tabela 13, indicam que o sistema é exotérmico, isto é, com liberação de energia para o meio (WAN NGAH e FATINATHAN, 2010).

O parâmetro termodinâmico ΔS , que se refere a ordem ou desordem da organização do sistema, relacionando-se com a capacidade de reuso do material (WAN NGAH e FATINATHAN, 2010), apresentou valores elevados para ambos os materiais estudados, indicando desordem do sistema, sugerindo que a recuperação do metal e do adsorvente pode ser dificultada.

Entretanto, é válido ressaltar que o material precursor utilizado no estudo é um resíduo. Dessa forma, o fato de não ser reutilizado ao final do processo não irá promover maiores custos.

3.10. POSSIBILIDADE DE REUSO DO ADSORVENTE

Como determinação da possibilidade de reuso dos carvões ativados realizou-se a eluição ácida com HCl (0,1 mol L⁻¹) e foram obtidas as seguintes taxas de dessorção para Cd²⁺: CT *in natura* + CO₂ remoção média de 40,84 % e CT NaOH + CO₂ remoção média de 58,54 %.

Os resultados referentes a porcentagem de dessorção do Cd²⁺ nos materiais estudados corroboram com os resultados obtidos nos estudos de cinética e equilíbrio,

evidenciando que as ligações químicas são as mais atuantes no processo adsorptivo de Cd^{2+} pelos materiais CT *in natura* + CO_2 e CT NaOH + CO_2 .

Além disso, os estudos termodinâmicos sugeriram elevada desordem no sistema, o que dificulta a remoção do material, corroborando com os ensaios de eluição ácida. Esse fato já foi observado e citado por outros autores em estudo de adsorção com carvão ativado, como por exemplo, Tang et al. (2017) em estudo realizado na remoção de Cd por carvão ativado, tendo como material precursor *Thypha angustifolia* e *Salix matsudana*.

Os materiais produzidos neste trabalho têm como material precursor o tabaco que apresenta elevadas concentrações de componentes tóxicos. Conseqüentemente, após realização da pirólise em elevadas temperaturas parte do material tóxico inicial é volatilizado, remanescendo concentrações do material inicial, conforme observado na caracterização química.

Entretanto, durante os ensaios de eluição ácida verificou-se que os materiais estavam liberando concentrações de Cd além das inseridas nos ensaios de equilíbrio. Ambos os materiais, quando dispostos em solução ácida (HCl 0,1 mol L^{-1}), desorveram 0,076 mg L^{-1} de contaminante.

Mesmo liberando Cd em solução ácida, observa-se que essa quantidade de contaminante (0,076 mg L^{-1}) enquadra-se no disposto pela legislação CONAMA 430/2011 (BRASIL, 2011), mas não se enquadra nos limites estabelecidos pela Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde, que diz respeito a potabilidade da água para consumo humano.

Entretanto, por recomendar-se o uso dos adsorventes modificados (carvões ativados) na remoção de contaminantes de efluentes industriais e não tratamento de água potável, esse fato não prejudica a eficiência do material.

4. CONCLUSÕES

As modificações física e química, com CO_2 e NaOH + CO_2 provocaram alterações significativas nos materiais avaliados, sugerindo a formação de carbonatos nos carvões ativados (FT-IR), alterando o ponto de carga zero (pH_{PCZ}) a composição química, além de provocar um potencial aumento da área superficial dos carvões ativados.

Ambos os materiais produzidos apresentam aplicabilidade em uma larga faixa de pH (3,00 à 7,00), No entanto, as massas utilizadas influenciaram o processo de

remoção de Cd, sendo necessárias 4 g do adsorvente para descontaminar um litro de solução.

Diante dos dois adsorventes avaliados, foi possível verificar que o adsorvente CT NaOH + CO₂ apresentou maior eficiência na remoção de Cd de águas contaminadas.

Desta maneira, pode-se afirmar que, os usos das diferentes ativações para os carvões ativados produzidos a partir do tabaco, foram eficientes na remoção de Cd de águas, demonstrando ser uma excelente alternativa na remediação de águas contaminadas, além de possibilitar o uso ambientalmente adequado do tabaco oriundo de cigarros apreendidos na remoção de contaminantes de efluentes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALSLAIBI, T. M.; ABUSTAN, I.; AHMAD, M. A.; FOUL, A; A. Cadmium removal from aqueous solution using microwaved olive stone activated carbon. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, p. 589-599, 2013.

AOAC. ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMIST. **Official methods of analysis of the Association Analytical Chemists**. 19. ed. Maryland: AOAC, 2012.

BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. Computation from nitrogen isotherms. **Journal of American Chemistry Society**, v. 73, p. 373-380, 1951.

BARROS, N. B., BRUNS, R. E., SCARMINIO, I. S. **How do experiments: Applications in science and industry**, 4. ed. Nova Iorque: Bookman, 2010.

BOCCUZZI, F., CERRATO, G., PINNA, F., STRUKUL, G. FTIR, UV-Vis, and HRTEM Study of Au/ZrO₂ Catalyst: Reduced Reactivity in the CO- O₂ Reaction of Electron-Deficient Gold Sites Present on the Used Samples. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 102, p. 5733-5736, 1998.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 518**. Brasília, DF, 2004, 34 p. Disponível em:<http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/portaria_518_2004.pdf>. Acesso em: 12 de setembro de 2018.

_____. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução CONAMA n. 357, de 17 de março de 2005**. Brasília, DF, 2005, 27 p. Disponível em:<<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em 12 de setembro de 2018.

_____. Ministério da Saúde. **Portaria nº 2.914**. Brasília, DF, 2011b, 33 p. Disponível Em:<http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>. Acesso em: 12 de setembro de 2018.

_____. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução CONAMA n. 430, de 13 de maio de 2011**. Brasília, DF, 2011a, 9 p. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em 12 de setembro de 2018.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of American Chemistry Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.

CAZETTA, A. L.; VARGAS, A. M. M.; NOGAMI, E. M.; KUNITA, M. H.; GUILHERMA, M. R.; MARTINS, A. C.; SILVA, T. L.; MORAES, J. C. G.; ALMEIDA, V. C. NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 174, p. 117-125, 2011.

CHEN, H.; LI, J.; WU, X.; WANG, X.; WANG, X. Synthesis of Alumina-Modified Cigarette Soot Carbon as an Adsorbent for Efficient Arsenate Removal. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.53, 16051-16060, 2014.

CETESB. COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Ficha de Informação Toxicológica: Cádmiio e seus compostos**. São Paulo: CETESB, 2012. Disponível em: <<http://laboratorios.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/47/2013/11/cadmio.pdf>>. Acesso em: 22 mar. 2018.

CRINI, G.; BADOT, P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science**, v.33, n.4, p.399-447, 2008.

DADA, A. O.; OLALEKAN, A. P.; OLATUNYA, A. M.; DADA, O. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. **Journal of Applied Chemistry**, v. 3, n. 1, p. 38-45, 2012.

DE COSTA, P. D.; FURMANSKI, L. M.; DOMINGUINI, L. Production, Characterization and Application of Activated Carbon from Nutshell for Adsorption of Methylene Blue. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n.4, p. 1272-1285, 2015.

DOVBESHKO, G. I.; CHEGEL, V. I.; GRIDINA, N. Y.; REPNYTSKA, O. P.; SHIRSHOV, Y. M.; TRYNDIAK, V.; SOLYANIK, G. I. Surface enhanced IR absorption of nucleic acids from tumor cells: FTIR reflectance study. **Biopolymers: Original Research on Biomolecules**, v. 67, p. 470-486, 2002.

DUBININ, M.M.; RADUSHKEVICH, L.V. Sorption and structure of active carbons. I. Adsorption of organic vapors. **Zhurnal Fizicheskoi Khimii**, v. 21, n. 3, p. 151-162. 1947.

FARHA, W.; EL-ATY, A.A.; RAHMAN, M.M.; SHIN, H.C.; SHIM, J.H. An overview on common aspects influencing the dissipation pattern of pesticides: a review. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 188, p. 1-21, 2016

FAROOQ, U.; KHAN, M. A.; ATHAR, M.; KOZINSKI, J. A. Effect of modification of environmentally friendly biosorbent wheat (*Triticum aestivum*) on the biosorptive removal of cadmium(II) ions from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v.171, p.400-410, 2011.

FENG, N.; GUO, X.; LIANG, S.; ZHU, Y.; LIU, J. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, p. 49-54, 2011.

FERREIRA, A. P.; HORTA, M. A. P.; CUNHA, C. L. N. Avaliação das concentrações de metais pesados no sedimento, na água e nos órgãos de *Nycticorax nycticorax* (Garça-da-noite) na Baía de Sepetiba, RJ, Brasil. **Revista da Gestão Costeira Integrada**, v. 10, n. 2, p. 229-241, 2010. Disponível em: <DOI:10.5894/rqci186>. Acesso em: 01/03/2018.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 2-10, 2010.

FREUNDLICH, H.M.F. Over the adsorption in solution. **Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p. 385 – 471, 1906.

GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, L. C. A.; GUERREIRO, M. C. Magnetic niobia as adsorbent of organic contaminants in aqueous medium: effect of temperature and pH. **Química Nova**, v.31, n.3, p.518–522, 2008.

GONÇALVES Jr., A. C.; STREY, L.; LINDINO, C. A.; NACKE, H.; SCHWANTES, D.; SEIDEL, E. P. Applicability of the Pinus bark (*Pinus elliottii*) for the adsorption of toxic heavy metals from aqueous solutions. **Acta Scientiarum Technology**, v. 34, p. 79-87, 2012.

GONÇALVES Jr.; A.C.G.; COELHO, G.F.; SCHWANTES, D.; RECH, A.L.; CAMPAGNOLO, M.A.; MIOLA, A.J. Biosorption of Cu (II) and Zn (II) with açai endocarp *Euterpe oleracea* M. in contaminated aqueous solution. **Acta Scientiarum Technology**, v. 38, 361-370, 2016.

HASSAN, A. F.; ABDEL-MOHSEN, A. M.; FOUUDA, M. M. G. Comparative study of calcium alginate, activated carbon, and their composite beads on methylene blue adsorption. **Carbohydrate Polymers**, v. 102, p. 192-198, 2014.

HE, X.; CHE, R.; WANG, Y.; LI, Y.; WAN, L.; XIANG, X. Core–nanoshell magnetic composite material for adsorption of Pb (II) in wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, p. 1720-1724, 2015

HO, Y. S.; MCKAY, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. **Resources, conservation and recycling**, v. 25, p. 171-193, 1999.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of copper (II) from aqueous solution by peat. **Water Air and Soil Pollution**, v.158, n.1, p.77-97, 2004.

HOKKANEN, S.; BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity. **Water Research**, v. 91, 156-173, 2016.

IBRAHIM, W. M.; HASSAN, A. F.; AZAB, Y. A. Biosorption of toxic heavy metals from aqueous solution by *Ulva lactuca* activated carbon. **Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 3, n. 3, p.241-249, 2016.

INTERNATIONAL PROGRAM ON CHEMICAL SAFETY. **Environmental Health Criteria 134: Cadmium**. Geneve, 1992. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc134.htm>>. Acesso em: 22 mar. 2018.

IUPAC. INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure Applied Chemistry**, v. 57, p. 603-619, 1985.

KAOUAH, F.; BOUMAZA, S.; BERRAMA, T.; TRARI, M.; BENDJAMA, Z. Preparation and characterization of activated carbon from wild olive cores (oleaster) by H_3PO_4 for the removal of Basic Red 46. **Journal of Cleaner Production**, v. 54, p. 296-306, 2013.

KAWAHIGASHI, F. **Aplicabilidade do pós-tratamento de lixiviados de aterro sanitário por adsorção em carvão ativado granular e avaliação ecotoxicológica**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2012.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.

LI, G.; BANGQI, H.; BI, J.; LENG, Q.; XIAO, C.; YANG, Z. Heavy metals distribution and contamination in surface sediments of the coastal Shandong Peninsula (Yellow Sea). **Marine Pollution Bulletin**, v. 76, n. 1-2, p. 420-426, 2013. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X13005250>>. Acesso em 02/03/2018.

LIN, S.H.; JUANG, R.S. Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: a review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, 1336-1349, 2009.

LO, S. F.; WANG, S. Y.; TSAI, M. J.; LIN, L. D. Adsorption capacity and removal efficiency of heavy metal ions by Moso and Ma bamboo activated carbons. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, p. 1397-1406, 2012.

LOUREIRO, D.; FERNANDEZ, M.; HERMS, F.; ARAÚJO, C.; LACERDA, L. D. Distribuição dos metais pesados em sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas. **Oecologia Australis**, v. 16, n. 3, p. 353-364, 2012. Disponível em: <<https://revistas.ufrj.br/index.php/oa/article/view/8216>>. Acesso em 23/02/2018.

MANFRIN, J.; SCHWANTES, D.; GONCALVES, Jr. A. C.; FERRONATO, M. C., ALEIXO, V.; SCHILLER, A. P. Contamination by lead in sediments at Toledo River,

hydrographic basin of Paraná III. **Environmental and Monitoring Assessment**, v. 190, p. 1-12, 2018.

MIMURA, A. M. S.; VIEIRA, T. V. A.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{3+} e Zn^{2+} . **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1279-1284, 2010.

NACKE, H.; GONÇALVES Jr., A. C.; COELHO, G. F.; SCHWANTES, D.; CAMPAGNOLO, M. A.; LEISMANN, E. A. V.; CONRADI JUNIOR, E.; MIOLA, A. J. Removal of Cd (II) from water using the waste of jatropha fruit (*Jatropha curcas* L.). **Applied Water Science**, v. 7, p. 3207-3222, 2017

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 1. ed., 2014, 258 p.

NETA J. J. S.; SILVA C. J.; MOREIRA G. M.; REIS C.; REIS E. L. Removal of the Reactive Blue 21 and Direct Red 80 dyes using seed residue of *Mabea fistulifera* Mart. as biosorbent. **Revista Ambiente & Água**, v. 7, n.1, 2012.

NORDIC COUNCIL OF MINISTERS. **Cadmium review**. 2003a. 23 f. Disponível em: <http://www.who.int/ifcs/documents/forums/forum5/nmr_cadmium.pdf>. Acesso em: 22 mar. 2018.

NUNTHAPRECHACHAN, T.; PENG PANICH, S.; HUNSOM, M. Adsorptive desulfurization of dibenzothiophene by sewage sludge-derived activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 263 – 271, 2013.

ODA, T. Y. R. **Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado a partir de lodo biológico de indústrias têxtil e de papel**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2017. <http://www.locus.ufv.br/bitstream/handle/123456789/11076/texto%20completo.pdf?squence=1>

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination – A review. **Science of The Total Environment**, v. 409, n. 20, p. 4141-4166, 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969710009344>>. Acesso em: 22/02/2018.

PEZOTI, O.; CAZZETA, A. L.; BEDIN, K. C.; SOUZA, L. S.; MARTINS, A. C.; SILVA, T. L.; SANTOS JÚNIOR, O. O.; VISENTAINER, J. V.; ALMEIDA, V. C. NaOH-activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 288, p. 778-788, 2016.

PINTO, M. V. S.; SILVA, D. L.; SARAIVA, A. C. F. Obtenção e caracterização de carvão ativado de caroço de buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.) para a avaliação do processo de adsorção de cobre (II). **Acta Amazônica**, v. 42, p. 541-548, 2012.

PINTOR, A. M.; SILVESTRE-ALBERO, A. M.; FERREIRA, C. I.; PEREIRA, J. P.; VILAR, V. J.; BOTELHO, C. M.; REINOSO, F. R.; BOAVENTURA, R. A. Textural and surface characterization of cork-based sorbents for the removal of oil from water. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 16427-16435, 2013.

ROCHA, W. D. D.; LUZ, J. A. M. D.; LENA, J. C. D.; BRUÑA-ROMERO, O. Adsorção de cobre por carvões ativados de endocarpo de noz macadâmia e de semente de goiaba. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 59, p. 409-414, 2006.

RODRIGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview. **Carbon**, v. 30, n. 7, p.1111-1118, 1992.

SABER-SAMANDARI, S.; SABER-SAMANDARI, S.; NEZAFATI, N.; YAHYA, K. Efficient removal of lead (II) ions and methylene blue from aqueous solution using chitosan/Fe-hydroxyapatite nanocomposite beads. **Journal of environmental Management**, v. 146, p. 481-490, 2014.

SARDELLA, F.; GIMENEZ, M.; NAVAS, C.; MORANDI, C.; DEIANA, C.; SAPAG, K. Conversion of viticultural industry wastes into activated carbons for removal of lead and cadmium. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, p. 253-260, 2015.

SARI, A.; TUZEN, M.; CITAK, D.; SOYLAK, M. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb (II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. **Journal of Hazardous Materials**, v.149, n.2, p.283 – 291, 2007.

SCHULZ, H.; BARANSKA, M.: Identification and quantification of valuable plant substances by IR and Raman spectroscopy. **Vibrational Spectroscopy**, v. 43, p. 13-25, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2006.06.001>>. Acesso em: 23/10/2018.

SHAFEEYAN, M. S.; DAUD, W. M. A. W.; HOUSHMAND, A.; SHAMIRI, A. Review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 89, p. 143-151, 2010.

SCHWANTES D.; GONÇALVES Jr. A. C.; COELHO G. F.; NACKE H.; BRAGA R. F.; MIOLA A. J. Pinus bark biosorbent (*Pinus elliottii*) modified with H₂SO₄ aiming the removal of Cd(II). **Revista SimREA**, v.2, n.1, p.38-41, 2014.

SCHWANTES, D.; GONÇALVES Jr, A. C.; CAMPAGNOLO, M. A.; TARLEY, C. R. T.; DRAGUNSKI, D. C.; DE VARENNES, A.; SILVA, A. K. D. S.; CONRADI JUNIOR, E. Chemical modifications on pinus bark for adsorption of toxic metals. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 1271-1278, 2018b.

SCHWANTES, D.; GONÇALVES, A. C.; CAMPAGNOLO, M. A.; TARLEY, C. R. T.; DRAGUNSKI, D. C.; MANFRIN, J.; SCHILLER, A. D. P. **Use of Co-Products from the Processing of Cassava for the Development of Adsorbent Materials Aiming Metal Removal**. In:WAISUNDARA, V. (Ed.), Cassava. InTech, p. 265-290, 2018a

SIPS, R. Combined form of Langmuir and Freundlich equations. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, p. 490–495, 1948.

SMIDT, E.; MEISSL, K. The applicability of Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy in waste management. **Waste management**, v. 27, p. 268-276, 2007.

SONG, X.; LIU, H.; CHENG, L.; QU, Y. Surface modification of coconut-based activated carbon by liquid-phase oxidation and its effects on lead ion adsorption. **Desalination**, v. 255, p. 78-83, 2010.

TANG, C.; SHU, Y.; ZHANG, R.; LI, X.; SONG, J.; LI, B.; ZHANG, Y.; OU, D. Comparison of the removal and adsorption mechanisms of cadmium and lead from aqueous solution by activated carbons prepared from *Thypha angustifolia* and *Salix matsudana*. **Royal Society of Chemistry Advances**, v.7, p. 16092-16013, 2017.

XING, W.; LIU, C.; ZHOU, Z.; ZHANG, L.; ZHOU, J.; ZHUO, S.; YAN, Z.; GAO, H., WANG, G., QIAO, S. Z. Superior CO₂ uptake of N-doped activated carbon through hydrogen-bonding interaction. **Energy & Environmental Science**, v. 5, p. 7323-7327, 2012.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of Sanitary Engineering Division ASCE**, v. 89, n. 2, p. 31-60, 1963.

XU, B.; CHEN, Y.; WEI, G.; CAO, G.; ZHANG, G.; YANG, Y. Activated carbon with high capacitance prepared by NaOH activation for supercapacitors. **Materials Chemistry and Physics**, v. 124, p. 504-509, 2010.

WAN NGAH, W. S.; FATINATHAN, S. Adsorption characterization of Pb (II) and Cu (II) ions onto chitosan-tripolyphosphate beads: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Journal of Environmental Management**, v.91, n.4, p.958-969, 2010.

WAN NGAH, W. S.; HANAFIAH, M. A. K. M. Biosorption of copper ions from dilute aqueous on base treated rubber (*Hevea brasiliensis*) leaves powder: Kinetics, isotherm, and biosorption mechanism. **Journal of Environmental Science**, v. 20, p. 1168-1176, 2008.

WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic absorption spectrometry**. 3 ed, Weinheim: Wiley-VCH, 2008.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Exposure to cadmium**: a major public health concern. Switzerland, 2010. Disponível em: <<http://www.who.int/ipcs/features/cadmium.pdf>>. Acesso em: 22 mar. 2018.

CAPÍTULO IV – REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS CONTAMINADAS POR CHUMBO UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO PROVENIENTE DE TABACO

RESUMO

Os recursos hídricos são elementos fundamentais no desenvolvimento dos seres vivos, e a preocupação com a contaminação deste recurso natural se deve aos problemas ambientais causados pelas diversas atividades antrópicas, como atividades agrícolas, que são responsáveis por problemas ambientais e, conseqüente contaminação das águas. Diante desse contexto, um dos produtos que apresenta grande potencial poluidor é o cigarro e seus derivados, pois possuem substâncias tóxicas e se dispostos de maneira inadequada no ambiente causam contaminação. Uma alternativa que pode solucionar o problema desses resíduos e, posteriormente, sua aplicação de forma sustentável na remediação de águas contaminadas, é a produção de adsorventes modificados (carvão ativado) utilizando como matéria-prima o tabaco. Assim, o presente trabalho teve por objetivo transformar estes resíduos poluentes em carvão ativado, visando a remediação de compartimentos hídricos contaminados por chumbo. Para isso, foram produzidos carvões ativados em dois formatos de ativação (térmica e química) dando origem a dois materiais CT Biochar e CT $ZnCl_2 + CO_2$. Posteriormente ao desenvolvimento dos carvões, os materiais foram submetidos a caracterização por meio de composição química, ponto de carga zero (pH_{PCZ}), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectros de infravermelho (FT-IR), porosimetria e testes de adsorção por meio de estudos de dose e pH, cinéticos, equilíbrio, termodinâmicos e de dessorção. A partir da caracterização química, foi possível verificar que as diferentes ativações foram responsáveis por alterações nas concentrações de elementos, e identificou-se a presença de elementos tóxicos. As MEV's indicam presença de estruturas tubulares e aspectos esponjoso para os materiais CT *Biochar* e CT $ZnCl_2 + CO_2$, respectivamente. Os espectros de infravermelho sugerem a presença de grupos hidroxilas, fenólicos, aromáticos e carbonatos. O pH_{PCZ} também sofreu influência dos diferentes formatos de ativação e foram observadas como condições ideais de adsorção dos íons de Pb^{2+} foram identificadas pH da solução igual a 5,0, dose do adsorvente igual a 4 g L^{-1} e tempo de equilíbrio de 45 min para todos ambos os carvões. Os modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e SIPS se ajustaram aos dados experimentais, sugerindo adsorção em mono e multicamadas de Pb^{2+} e o modelo cinético de pseudo-segunda

ordem apresentou melhores ajustes sugerindo predominância de quimiossorção nos materiais. A remoção de Pb^{2+} apresentou baixas taxas de dessorção, corroborando com os resultados de termodinâmica (elevada desordem do sistema). Considera-se que ambos os materiais desenvolvidos possuem potencial para remediação de águas contaminadas com Pb^{2+} , sendo o material CT $ZnCl_2 + CO_2$ o que apresentou as maiores taxas de adsorção de Pb^{2+} .

Palavras chave: Adsorção. Adsorventes alternativos. Descontaminação de recursos hídricos. Isotermas. Poluição hídrica. Sustentabilidade ambiental.

ABSTRACT

Water resources are fundamental elements in the development of living beings and the concern with the contamination of this natural resource is due to the environmental problems caused by the various anthropic activities, such as agricultural activities. These activities are responsible for environmental problems and consequent contamination of the waters. Given this context, one of the products that presents great potential pollutant is the cigarette and its derivatives, because they possess toxic substances and if arranged of inadequate way in the environment cause contamination. An alternative that can solve the problem of these residues and, subsequently, its application in a sustainable way in the remediation of contaminated water, is the production of modified adsorbents (activated carbon) using as precursor material the tobacco. Thus, the present work aims to transform these pollutant residues into activated carbon, aiming at the remediation of water compartments contaminated by lead. For this, activated carbons were produced in two activation formats (thermal and chemical) originating the materials CT *Biochar* and CT $\text{ZnCl}_2 + \text{CO}_2$. After the development of the carbons, the materials were submitted to characterization by means of chemical composition, zero load point (pH_{PCZ}), scanning electron microscopy (SEM), infrared spectra (FT-IR), porosimetry and adsorption tests through dose and pH studies, kinetics, equilibrium, thermodynamic and desorption. From the chemical characterization, it was possible to verify that the different activations were responsible for changes in the element concentrations, and the presence of toxic elements was identified. SEMs indicate the presence of tubular structures and spongy aspects for the materials CT *Biochar* and CT $\text{ZnCl}_2 + \text{CO}_2$, respectively. Infrared spectra suggest the presence of hydroxyl, phenolic, aromatic and carbonate groups. The pH_{PCZ} was also influenced by the different activation forms and were observed as ideal conditions of adsorption of the Pb^{2+} ions, pH of the solution equal to 5.0, adsorbent dose equal to 4 g L^{-1} and equilibration time of 45 min for all of the carbons. The mathematical models of Langmuir, Freundlich and SIPS adjusted to the experimental data, suggesting adsorption in mono and multilayer Pb^{2+} and the kinetic model of pseudo-second order presented better adjustments suggesting predominance of chemisorption in the materials. The removal of Pb^{2+} presented low desorption rates corroborating with the results of thermodynamics (high systemic disorder). It is considered that both developed materials have potential for remediation of water contaminated with Pb^{2+} , and CT $\text{ZnCl}_2 + \text{CO}_2$ material presented the highest adsorption rates of Pb.

Keywords: Adsorption. Alternative Adsorbents. Decontamination of water resources. Isotherms. Water pollution. Environmental sustainability.

1. INTRODUÇÃO

A preocupação com os compartimentos ambientais, bem como a necessidade de garantir sua qualidade e conservação está em pauta por todo o planeta, em virtude de relacionarem-se diretamente à qualidade de vida dos seres vivos e à cadeia produtiva mundial. Outra preocupação surge, em função da expansão e intensificação das atividades antrópicas, o que constitui um grande risco para a conservação da qualidade dos recursos ambientais (BAN et al., 2014).

Dentre a gama de compartimentos, os recursos hídricos estão recebendo elevada importância por pesquisadores ao redor do mundo, pois apresentam baixa disponibilidade na natureza, apenas cerca de 0,30% de toda a água disponível no planeta Terra encontra-se armazenada em rios e lagos, que são as principais fontes de recurso para o ser humano e para a realização das suas atividades (LIBÂNIO, 2016; SOUZA, BACICURINSKI e DE FRANÇA, 2010).

O desenvolvimento agrícola tem demandado novas tecnologias que proporcionaram uma série de benefícios tanto para a produtividade mundial, como também para a qualidade dos alimentos. Entretanto, dentre as diversas atividades antrópicas que causam impacto aos recursos hídricos, os setores agropecuário e industrial são responsáveis pela geração de contaminantes, como os íons metálicos ou metais tóxicos (TORTELLA et al., 2010; PERK, 2014).

Dentre estes, os metais pesados são elementos químicos com alto potencial de poluição e que apresentam diversos efeitos nocivos aos ecossistemas, causando alterações físicas e químicas na água, que provocam a redução de sua qualidade e afetam o desenvolvimento dos seres vivos. Dentre os metais que apresentam aspecto prejudicial ao meio ambiente, encontra-se o chumbo (Pb) (MOMODU e ANYAKORA, 2010, PERK, 2014).

O Pb apresenta uma série de aplicações, tendo como exemplo as indústrias de baterias, indústrias de pigmentos, de ligas metálicas, de munições para armas, de cabos e fios, utilização em fertilizantes e pesticidas, entre outras aplicações menos expressivas (ILZSG, 2010; JEIGER et al., 2010, GONÇALVES Jr. et al., 2014).

Este metal é extremamente estável no meio ambiente e altamente tóxico para os seres vivos. Atualmente, é classificado como o segundo mais perigoso elemento na lista de prioridade da agência de proteção ambiental americana, atrás somente do arsênio (As). Elevadas concentrações deste metal, em contato com os seres humanos, pode causar danos a praticamente todas as partes do organismo

(principalmente sistema nervoso central, sangue e rins), inclusive podendo provocar a morte (ATSDR, 2012).

Diante disso, verifica-se a necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias que apresentam alto poder de remoção de poluentes em águas contaminadas e de baixo custo, para serem aplicadas em larga escala. Dentre as alternativas para a remediação de compartimentos hídricos, o processo de adsorção apresenta-se promissor, pois se trata de uma tecnologia utilizada na remoção de poluentes que apresentam tanto composição orgânica como inorgânica (GONÇALVES Jr. et al., 2016).

Dentre os materiais alternativos que podem ser utilizados na descontaminação de águas, os carvões ativados têm demonstrado grande importância, sendo empregados na descontaminação de recursos hídricos em diversos países, pois se apresentam como uma excelente opção para remoção de contaminantes, em função de sua elevada área de superfície, grande porosidade e estrutura interna (BHATNAGAR et al., 2013).

Por outro lado, a utilização de carvão ativado comercial demanda de um complexo processo de produção, o que o torna oneroso. Diante disso, o desenvolvimento de materiais alternativos, com baixo valor agregado se torna um atrativo para realizar a descontaminação dos recursos hídricos (DE COSTA, FURMANSKI e DOMINGUINI, 2015), inclusive materiais considerados tóxicos ao meio ambiente, como é o caso dos cigarros contrabandeados apreendidos em regiões de fronteira (CHEN et al., 2014). Esses materiais atualmente possuem destinação ambientalmente inadequada e acabam sendo responsáveis por passivos ambientais (MOHAJERANI, KADIR e LAROBINA, 2016; MADERUELO-SANZ, ESCOBAR e RODRÍGUEZ, 2018).

Desta maneira, este trabalho busca desenvolver adsorventes modificados (carvões ativados) por meio de diferentes ativações, a fim de agregar valor ao tabaco oriundo da apreensão de cigarros contrabandeados, e avaliar a capacidade de remoção de Pb de águas contaminadas por esse metal, buscando assim, uma prática sustentável de aplicação de um resíduo atrelada a remediação de recursos ambientais.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. OBTENÇÃO, PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

O material *in natura* utilizado nesse estudo é originário de apreensões realizadas pela Receita Federal nas regiões fronteiriças do Estado do Paraná. Como preparo inicial do material, o tabaco foi seco em estufa a 65 °C, por 24 h, triturado e peneirado em peneiras de 14 e 65 mesh, afim de padronizar o tamanho das partículas, obtendo-se assim, partículas entre 0,212 a 1,40 mm.

Para ativação dos materiais avaliados nesse estudo, utilizaram-se duas metodologias de preparo, sendo elas ativação térmica e ativação química e física, originando dois materiais distintos. Para a ativação térmica, o material *in natura* foi introduzido no forno tubular (FT 1200 1Z, com dimensão interna de 120 x 300 mm) e controlador digital modelo FE50RPN). A pirólise foi conduzida sob fluxo contínuo do gás inerte N₂ e ausência de O₂ até atingir temperatura pré-determinada de 750 °C.

Ao atingir a temperatura (750 °C) o material continuou sob queima por 60 min. Após esse período e resfriamento ambiente, o material decantado foi submetido a lavagens com água ultrapura (até pH neutro) e, posteriormente, levado a estufa para secagem por 4 h a 110 °C (ROCHA et al., 2006).

Na ativação química e física do material, a metodologia aplicada foi a de ativação em duas etapas (RODRIGUEZ-REINOSO e MOLINA-SABIO, 1992), consistindo primeiramente na obtenção do material ativado termicamente (pirolisado) a 500 °C sob fluxo contínuo do gás inerte N₂, por 60 min. Posteriormente, o material foi submetido ao processo de lavagem até pH neutro e secagem. O material obtido nessa primeira etapa foi quimicamente ativado com solução de ZnCl₂, na concentração de 1 mol L⁻¹. O material com a presença de solução de ZnCl₂ (1 mol L⁻¹) foi disposto em erlenmeyers de 125 mL e colocado em sistema Dubnoff sob agitação constante (200 rpm) e temperatura de 45 °C, por 6 h.

Após esse período, o material foi filtrado, submetido a lavagens com água ultrapura e, posteriormente, seco em estufa por 24 h a 65 °C. Após a ativação química, foi realizada a ativação física. Para tal, o material foi ativado a 750 °C, por 60 min, sob fluxo contínuo de CO₂.

A partir das ativações, originaram-se dois materiais no processo, os quais estão evidenciados no Quadro 1.

Quadro 1 - Descrição das siglas utilizadas para denominação dos carvões produzidos

Sigla	Descrição
CT <i>Biochar</i>	Carvão de tabaco <i>in natura</i> com ativação térmica
CT ZnCl ₂ + CO ₂	Carvão de tabaco ativado quimicamente (ZnCl ₂) e fisicamente (CO ₂)

De posse dos carvões ativados, as composições químicas dos materiais foram realizadas por meio de digestão nitroperclórica (AOAC, 2012) e, posteriormente, realizada a determinação das concentrações dos elementos químicos presentes no material (WELZ e SPERLING, 2008).

A fim de verificar outras características do material, como, por exemplo, área superficial, porosidade e favorabilidade à adsorção foi realizada a caracterização dos materiais. Para tal, alguns parâmetros foram determinados, entre eles, ponto de carga zero (pH_{PCZ}) (MIMURA et al., 2010, adaptado), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho (FT-IR) e porosimetria (BET e BJH) (Tabela 1).

Tabela 1 - Modelos matemáticos lineares utilizados para porosimetria

Modelos BET e BJH		
BET (BARRETT, JOYNER DE HALENDA, 1951, adaptado)	$\frac{1}{v \left[\frac{p_0}{p} - 1 \right]} = \frac{c - 1}{v_m c} \left(\frac{p}{p_0} \right) + \frac{1}{v_m c}$	p e p_0 : correspondem ao equilíbrio e a pressão de saturação de adsorventes à temperatura de adsorção. V : corresponde a quantidade de gás adsorvido. v_m : corresponde a quantidade de gás adsorvido em monocamadas. c : constante BET.
BJH (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938, adaptado)	$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\gamma v_1}{RT} \frac{1}{r_m}$	γ : tensão superficial do nitrogênio líquido. v_1 : volume molar do líquido. R : constante universal dos gases. T : temperatura (77 K). r_m : raio do menisco. p/p_0 : é a pressão relativa.

2.2. CONTAMINAÇÃO DE AMOSTRAS DE ÁGUA

A fim de verificar a remoção de Pb de águas, foi realizada a contaminação sintética das amostras de águas com Pb, preparada a partir de padrões certificados diluídos em água ultrapura. A solução de Pb foi preparada utilizando-se padrão certificado de Pb com nitrato de chumbo [Pb(NO₃)₂. P.A. ≥ 99% Sigma-Aldrich], e as concentrações foram definidas com base nas resoluções nº 357 de 2005 e nº 430 de 2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA (BRASIL, 2005, BRASIL, 2011a) e nº 2.914 de 2011 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2004, BRASIL, 2011b).

2.3. DOSE DE ADSORVENTE E EFEITO DO pH

Um dos fatores que influencia o processo adsorptivo é a dose de adsorvente e o pH da solução. Dessa forma, foram realizados testes para verificar qual a melhor dose de adsorvente e os efeitos do pH do meio. A partir de solução monoelementar de 1.000 mg L^{-1} de Pb, foram preparadas as soluções com as concentrações desejadas para cada ensaio, tamponadas nos valores de pH previamente determinados (Tabela 2), mediante adição de NaOH e HCl, à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Como método de avaliação da influência da dose de adsorvente modificado e o pH das soluções, foi conduzido um estudo multivariável, por meio do Delineamento Central de Composto Rotacional (DCCR) (BARROS, BRUNS e SCARMINIO, 2010), sendo as doses de adsorvente avaliadas entre 250 a 1250 mg e o pH avaliado no intervalo entre 3,0 a 7,0.

A matriz do planejamento do DCCR (Tabela 2), apresenta os valores codificados e reais das variáveis massa de adsorvente e pH para cada configuração massa (mg) *versus* pH testado.

Tabela 2 - Matriz do planejamento em delineamento composto central rotacional - DCCR com quadruplicata no ponto central. (Massas: 200 a 1400 mg ou 4 g L^{-1} a 28 g L^{-1}).

Ensaio	X ₁	Massa (mg)	X ₂	pH
1	-1,00	396,39	-1,00	3,60
2	1,00	1103,61	-1,00	3,60
3	-1,00	396,39	1,00	6,40
4	1,00	1103,61	1,00	6,40
5	0,00	750,00	0,00	5,00
6	-1,41	250,00	0,00	5,00
7	0,00	750,00	1,41	7,00
8	1,41	1250,00	0,00	5,00
9	0,00	750,00	-1,41	3,00
10	0,00	750,00	0,00	5,00
11	0,00	750,00	0,00	5,00
12	0,00	750,00	0,00	5,00

Nota: X1: codificação para a variável massa, X2: codificação para a variável pH.

Para condução dos ensaios, foi adicionado 50 mL de solução monoelementar de Pb (nas respectivas massas e pH's) em erlenmeyers de 125 mL (conforme a Tabela 2). Os erlenmeyers foram dispostos em sistema Dubnoff termostatizado sob agitação constante (200 rpm), por 1,5 horas à 25 °C.

Posteriormente, as amostras foram filtradas e alíquotas retiradas para determinação das concentrações de Pb por EAA/Chama (WELZ e SPERLING, 1999).

A partir dos valores determinados para a concentração na solução, calculou-se a quantidade adsorvida no equilíbrio, conforme a Equação 1.

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

Equação 1 - Onde: Q é a quantidade de íon adsorvido por g de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), m é a massa do adsorvente utilizada (g), C_0 corresponde a concentração inicial do íon (mg L^{-1}), C_e é a concentração do íon em solução no equilíbrio (mg L^{-1}) e V é o volume de solução utilizado (L).

Os resultados determinados nos ensaios foram tabulados e avaliados, segundo análise multivariada, com auxílio do programa Statistica 5.0, e a porcentagem de remoção de Pb foi calculada, conforme Schwantes (2014), apresentado na Equação 2:

$$\%R = 100 - \left(\frac{C_f}{C_0} \times 100 \right) \quad (2)$$

Equação 2 - Sendo: % R é a porcentagem de remoção do metal pelo adsorvente, C_f é a concentração final do metal (mg L^{-1}) e C_0 é a concentração inicial do metal na solução (mg L^{-1}).

2.4. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção também foi avaliada para verificar sua influência no processo adsorvivo. Para tal, a partir dos resultados obtidos nos testes anteriores, foi determinado o tempo ideal para o processo de adsorção. Dessa forma, em erlenmeyers de 1 L, foram adicionadas a dose ideal de massa e 500 mL das respectivas soluções fortificadas com pH das soluções (10 mg L^{-1} de Pb) ajustado conforme o ideal, considerando-se um reator (erlenmeyer) para cada material.

Após o preparo do material inicial para os estudos de cinética, os reatores foram agitados em sistema Dubnoff termostatizado em 12 intervalos de tempo (10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 140, 160 e 180 min).

A cada intervalo avaliado retiraram-se alíquotas de 15 mL da solução, filtradas em papel filtro qualitativo e, seguidamente, determinadas as concentrações finais do contaminante por EAA/chama (WELZ e SPERLING, 1999), a fim de identificar qual mecanismo cinético controla o processo adsorvivo, por meio dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Modelos cinéticos de adsorção

Modelos cinéticos de adsorção		
Pseudo-primeira ordem (HO e MCKAY, 2004)	$\log (Q_{eq} - Q_t) = \log Q_{eq} - \left(\frac{K_1}{2,303} \right) \times t$	Q_{eq} e Q_t : quantidades de adsorvato retidas por grama de adsorvente no equilíbrio. t : tempo de equilíbrio. K_1 ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$): constante de velocidade de pseudo-primeira ordem.
Pseudo-segunda ordem (HO e MCKAY, 1999; MIMURA et al., 2010)	$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_{eq}} + \frac{1}{Q_{eq}} \times t$	Q_{eq} e Q_t : quantidades de adsorvato retidas por grama de adsorvente no equilíbrio. t : tempo de equilíbrio. K_2 ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$): constante de velocidade de pseudo-segunda ordem.
Elovich (HO e MCKAY, 2004; NASCIMENTO et al., 2014)	$Q_{eq} = A + B \ln t$	Q_{eq} e Q_t : quantidades de adsorvato retidas por grama de adsorvente no equilíbrio. A : constante de velocidade de quimissorção inicial ($g\ mg^{-1}\ h^{-1}$). B : indica o número de sítios ativos adequados para a adsorção ($g\ mg^{-1}$).
Difusão Intrapartícula (WEBER e MORRIS, 1963)	$q_t = K_d \times t^{0,5} + C$	Q_{eq} e Q_t : quantidades de adsorvato retidas por grama de adsorvente no equilíbrio. t : tempo de equilíbrio. K_d : constante de difusão intrapartícula ($g\ mg^{-1}\ min^{-1/2}$). C : espessura do efeito da camada limite ($mg\ g^{-1}$).

2.5. ESTUDOS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Objetivando avaliar a remoção de Pb das soluções, foram realizados estudos de equilíbrio, por meio da adoção da melhor dose de adsorvente (obtido no estudo de massa). Para isso, foram pesadas, em erlenmeyers de 125 mL, e acrescidas de 50 mL das soluções em concentrações crescentes de Pb (0, 5, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270 e 300).

As condições experimentais para este estudo também englobam pH da solução contaminante igual a 5,00, temperatura do sistema de 25 °C e, também, o tempo de contato entre adsorvente e adsorvato, sendo determinado a partir dos estudos de cinética. Após a agitação, retiraram-se alíquotas para determinação de Pb em EAA/chama (WELZ e SPERLING, 2008).

As condições de adsorção nos estudos de equilíbrio foram avaliadas por meio dos modelos lineares de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich e Sips, apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Modelos matemáticos lineares utilizados para testes de equilíbrio.

Modelos cinéticos de equilíbrio		
Langmuir (LANGMUIR, 1918)	$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{C_m} + \frac{1}{K_L C_m C_e}$ $\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_{m,b}} + \frac{C_{eq}}{q_m}$	C _e ou C _{eq} : concentração no equilíbrio, Q _e ou Q _{eq} : quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente, K _L ou q _{m,b} e C _m : refletem corretamente a natureza do material adsorvente e podem ser usados para comparar o desempenho da adsorção, C _m ou q _m : capacidade máxima de adsorção, K _L ou q _{m,b} : forças de interação adsorvente-adsorvente.
Freundlich (FREUNDLICH, 1906)	$\log q_{eq} = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_{eq}$	C _{eq} : concentração no equilíbrio, q _{eq} : quantidade adsorvida em equilíbrio por unidade de massa de adsorvente, K _F e n: parâmetros de Freundlich.
Dubinin-Radushkevich (DUBININ e RADUSHKEVICH, 1947)	$\ln Q_{eq} = \ln Q_d - B d \varepsilon^2$ $\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_{eq}} \right)$	Q _{eq} : quantidade de íons adsorvidos por unidade de massa do adsorvente (mol g ⁻¹), Q _d : capacidade de adsorção (mol L ⁻¹), B _d : coeficiente relacionado à energia de sorção (mol ² J ⁻²), 'ε': potencial de Polanyi, R: constante universal dos gases (KJ mol ⁻¹ K ⁻¹), T: temperatura (K), C _{eq} : concentração de equilíbrio em fase líquida (mol L ⁻¹).
Sips (SIPS, 1948)	$\ln \left(\frac{Q_{eq}}{Q_{max} - Q_{eq}} \right) = \frac{1}{n} \ln C_{eq} + \frac{1}{n} \ln K_L$	Q _{eq} é a quantidade do íon adsorvida por unidade de massa do adsorvente (mol g ⁻¹), Q _{max} é a capacidade máxima de adsorção (Langmuir) (mg g ⁻¹), n relaciona-se a heterogeneidade do material adsorvente (Freundlich), e K _L é a constante relacionada as forças de interação entre adsorvente e adsorvato.

2.6. TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

Estudos para avaliar a influência da temperatura no processo também foram realizados. Para tal, a melhor dose observada no teste de massa, disposta em erlenmeyers de 125 mL com 50 mL da solução de Pb (50 mg L⁻¹) em pH 5,0, foram agitados a 200 rpm em diferentes temperaturas (15, 25, 35, 45 e 55 °C).

Após o período determinado de agitação, foram retiradas alíquotas para determinação das concentrações de metais, por meio de EAA/chama (WELZ e SPERLING, 2008). Diante dos resultados obtidos nas determinações, foram calculados os parâmetros de energia livre de Gibbs (ΔG), entalpia (ΔH) e entropia (ΔS), a fim de avaliar os parâmetros termodinâmicos e investigar a natureza do processo (SARI et al., 2007), por meio das equações apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros termodinâmicos utilizados para o mecanismo de adsorção.

Parâmetros termodinâmicos		
Energia livre de Gibbs (ΔG) (SARI et al., 2007; GONÇALVES et al., 2008)	$\Delta G = -RT \ln K_d$	K_d : relação entre a quantidade adsorvida por unidade do adsorvente (Q_{eq}) e a concentração em equilíbrio na solução (C_{eq}). R : constante dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). T é a temperatura utilizada no experimento (K).
Variação de entalpia (ΔH) e Variação de entropia (ΔS) (SARI et al., 2007; GONÇALVES et al., 2008)	$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$	K_d : relação entre a quantidade adsorvida por unidade do adsorvente (Q_{eq}) e a concentração em equilíbrio na solução (C_{eq}). R : constante dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). T é a temperatura utilizada no experimento (K).

2.7. ELUIÇÃO EM SOLUÇÃO ÁCIDA

Objetivando verificar a capacidade de reuso dos adsorventes, foram realizados testes de eluição em meio ácido. Para isso, após a realização dos testes de equilíbrio, os adsorventes foram secos em estufa a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h. A massa do adsorvente obtido após a secagem foi disposta em erlenmeyers de 125 mL, em contato com 50 mL de solução de HCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), durante 90 min com temperatura e agitação constantes. Em seguida, foi realizada a determinação das concentrações finais por meio de EAA/chama (WELZ e SPERLING, 2008).

A eluição pode ser entendida como o inverso da adsorção, assim, espera-se que parte ou a totalidade do contaminante adsorvido seja dessorvido, permitindo que o material adsorvente seja reutilizado. Para tal, calculou-se a porcentagem dessorvida, por meio da Equação 3.

$$D = \left(\frac{C_{eq(\text{des})}}{C_{eq(\text{ads})}} \right) \times 100 \quad (3)$$

Equação 3: onde, $C_{eq(\text{des})}$ (mg L^{-1}) e $C_{eq(\text{ads})}$ (mg L^{-1}) referem-se as concentrações de Cd, Pb e Cr dessorvidas e a concentração adsorvida dos metais no equilíbrio pelos adsorventes.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS ADSORVENTES

Diante dos procedimentos de ativação realizados, foram produzidos dois carvões para estudo de remediação de Pb^{2+} em águas contaminadas, sendo eles: CT *Biochar* (ativação térmica) e CT $\text{ZnCl}_2 + \text{CO}_2$ (ativação química e física). Vale ressaltar que ativações térmicas e químicas proporcionam alteração das características do material precursor, podendo originar materiais (carvões ativados) com características

positivas à adsorção, como, por exemplo, aumento da área superficial e porosidade, que são fundamentais no processo adsorptivo (KAOUAH et al., 2013), além de remover componentes tóxicos que podem ser encontrados no material precursor, neste caso é o tabaco (CHEN et al., 2014).

Os carvões ativados desenvolvidos nesse estudo foram caracterizados quimicamente e os resultados são apresentados na Tabela 6.

Tabela 67 - Resultados das determinações químicas realizadas nos adsorventes CT *Biochar* (ativação térmica) e CT ZnCl₂ + CO₂ (ativação química e física)

	P	K	Ca	Mg	Cu	Zn	Mn	Fe	Cd	Pb	Cr
Adsorventes	g Kg ⁻¹					mg kg ⁻¹					
CT <i>Biochar</i>	6,99	138,67	63,33	16,13	30,00	47,00	534,67	812,00	<LQ	57,67	<LQ
CT ZnCl ₂ + CO ₂	1,87	3,90	32,65	5,15	91,00	165500,00	294,00	1002,00	4,00	41,90	35,00

Nota: LQ (limites de quantificação): K = 0,01, Ca = 0,005, Mg = 0,005, Cu = 0,005, Fe = 0,01, Mn = 0,01, Zn = 0,005, Cd = 0,005, Pb = 0,01, Cr = 0,01 (mg kg⁻¹).

Os resultados apresentados na Tabela 6 indicam uma alteração dos elementos entre os carvões estudados, evidenciando um aumento considerável na concentração de zinco no carvão ativado com ZnCl₂, o que é perfeitamente entendível segundo Bohli et al. (2015), pois o material ativante influencia significativamente as características do produto final. Além disso, autores como Schwantes et al. (2018a) citam alterações observadas na composição química, após realizar modificações químicas com H₂SO₄, NaOH e H₂O₂, em diferentes biomassas vegetais.

Outro fator que pode influenciar na composição química dos materiais diz respeito a volatilização de parte dos compostos que haviam no material precursor durante a pirólise em elevadas temperaturas (RAMOS et al., 2009). Além disso, a realização da lavagem do material até pH neutro, após todo o processo, pode ter contribuído para a variação da composição química dos adsorventes (SCHWANTES et al., 2018b; NACKE et al., 2017).

3.2. DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO (pH_{PCZ})

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) dos adsorventes estudados foi determinado e está apresentado na Figura 1, onde podem ser observados os seguintes pH_{PCZ}'S para os adsorventes: 10,39 para CT *Biochar* e 9,05 para CT ZnCl₂ + CO₂.

O pH_{PCZ} de determinado material corresponde a carga nula na sua superfície, ou seja, quando a variação entre pH inicial e pH final das soluções, mais o adsorvente (carvão ativado), é igual a zero. Nesse sentido, o pH_{PCZ} sugere o

entendimento de que se o $\text{pH}_{\text{PCZ}} > \text{pH}$ da solução contaminante o processo adsortivo terá preferência por adsorção de ânions, enquanto, caso o $\text{pH}_{\text{PCZ}} < \text{pH}$ da solução, o processo adsortivo terá preferência por adsorção de cátions (PEZOTI et al., 2016). Como mencionado, o pH_{PCZ} sugere uma previsão de como se dará o processo adsortivo, sendo necessária a avaliação de outros parâmetros para verificar a capacidade adsortiva do material (PINTOR et al., 2013).

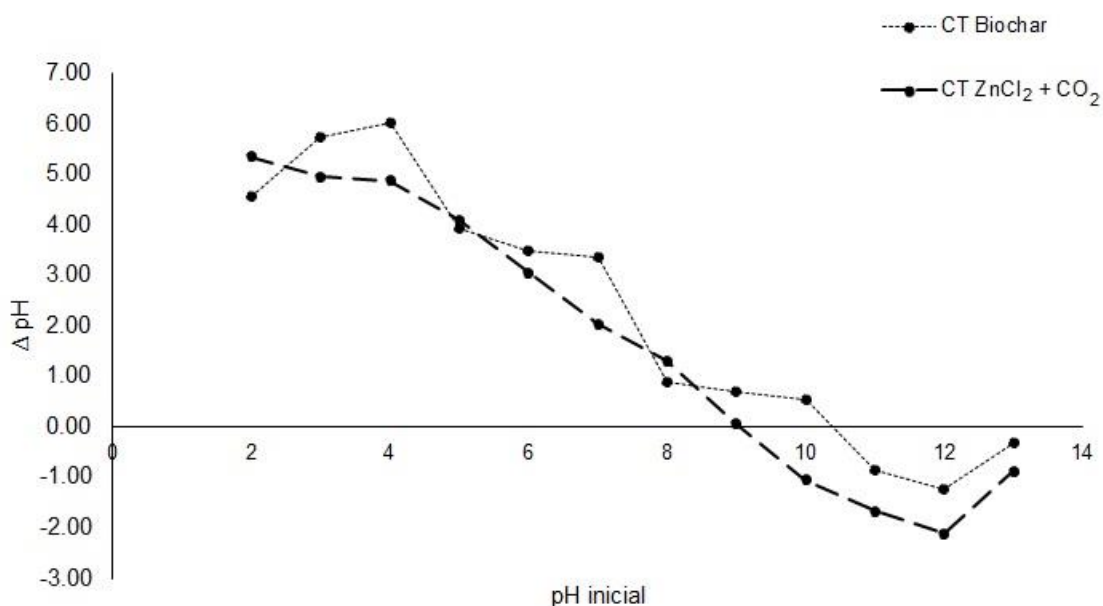


Figura 1 - pH_{PCZ} determinados para os adsorventes CT *Biochar* + CO_2 e CT ZnCl_2 + CO_2 .

Assim como as características químicas do material ativante influenciam a composição química do material, o pH_{PCZ} também será diretamente influenciado pelo formato de ativação empregado (BOHLI, et al., 2015).

Nesse aspecto, estudos realizados com produção de carvão ativado com ZnCl_2 apresentam uma variabilidade bastante grande. Em relação aos resultados observados, Gao et al. (2013a), por exemplo, observou pH_{PCZ} de 6,30 em carvão ativado a partir de cascas de sementes de *Camellia sinenses* L.. Os autores evidenciam que a temperatura usada no processo foi de 500 °C.

Já Mohammadi, Homidian e Moeinadini (2014) chegaram a observar pH_{PCZ} de 3,40 em carvão ativado de resíduos da planta *Glycyrrhiza glabra*. Para atingir tais valores de pH_{PCZ} , os autores citam que as condições experimentais envolviam temperatura de 450 °C e ativação na razão de 2:1, de ZnCl_2 e adsorvente, respectivamente.

3.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Na Figura 2 são apresentadas as micrografias de varredura eletrônica (MEV) em diferentes aproximações para os carvões ativados CT *Biochar* + CO₂ e CT ZnCl₂ + CO₂.

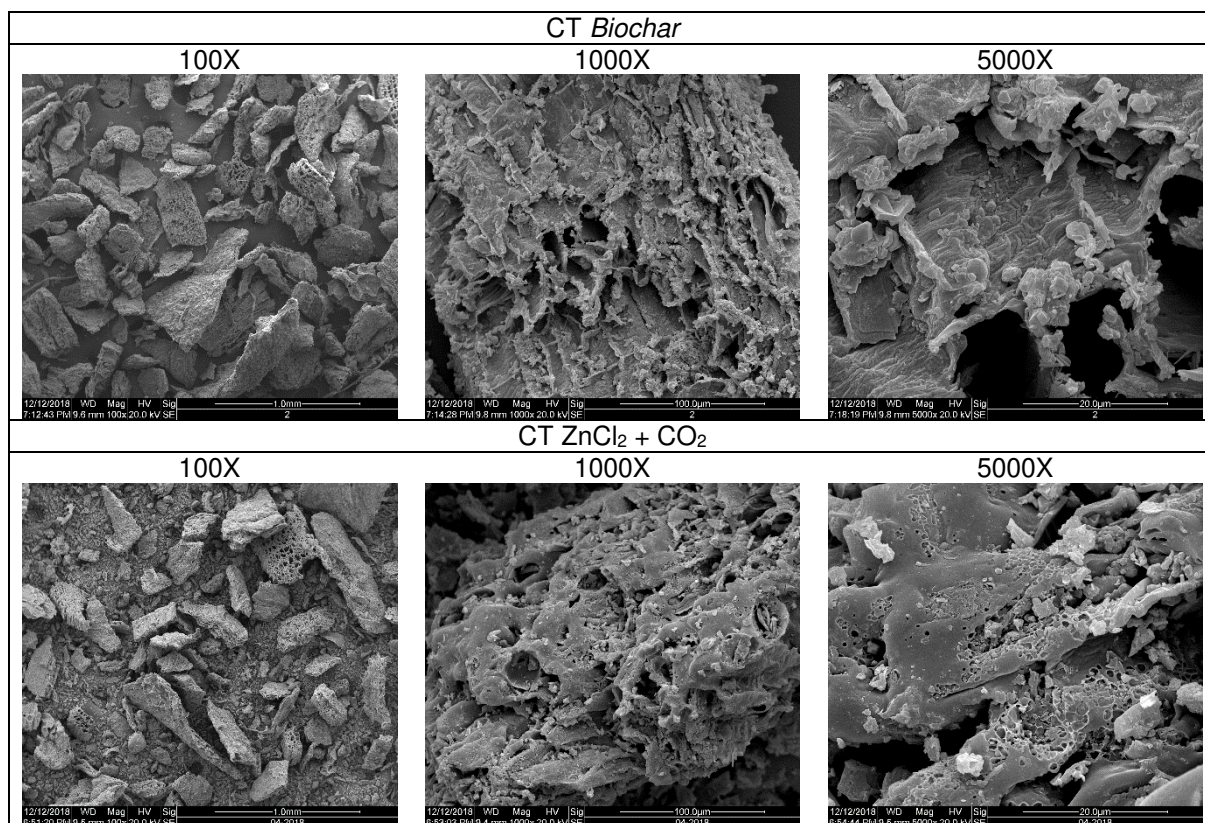


Figura 2 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para os materiais CT *Biochar* e CT ZnCl₂ + CO₂ em aproximações de 100, 1000 e 5000 vezes.

A partir das imagens obtidas por meio de MEV é possível verificar variações na morfologia da superfície dos adsorventes. O adsorvente CT *Biochar* apresenta estruturas tubulares irregulares e cavidades assimétricas. Essas características também foram observadas por Ibrahim et al. (2016), em carvão ativado com KOH a partir de plantas aquáticas (*Ulva lactuca*).

O carvão ativado CT ZnCl₂ + CO₂ apresenta estruturas irregulares, heterogêneas e características de aspecto esponjoso. Autores como Nacke et al. (2017) e Schwantes et al. (2018) observaram resultados semelhantes em biossorventes oriundos de *Jatropha curcas* L. e cascas de mandioca e pinus, o que indica boa capacidade de adsorção.

3.4. ESPECTROS DE INFRAVERMELHO (FT-IR)

A caracterização dos materiais adsorventes por meio de espectros de infravermelho é fundamental para identificação dos grupos funcionais presentes na superfície dos adsorventes e, assim, auxiliar no entendimento do processo (NUNTHAPRECHACHAN, PENGANICH e HUMSOM, 2013).

Os espectros de infravermelho determinados nos materiais avaliados nesse estudo, CT *Biochar* e CT $ZnCl_2 + CO_2$, podem ser observados na Figura 3.

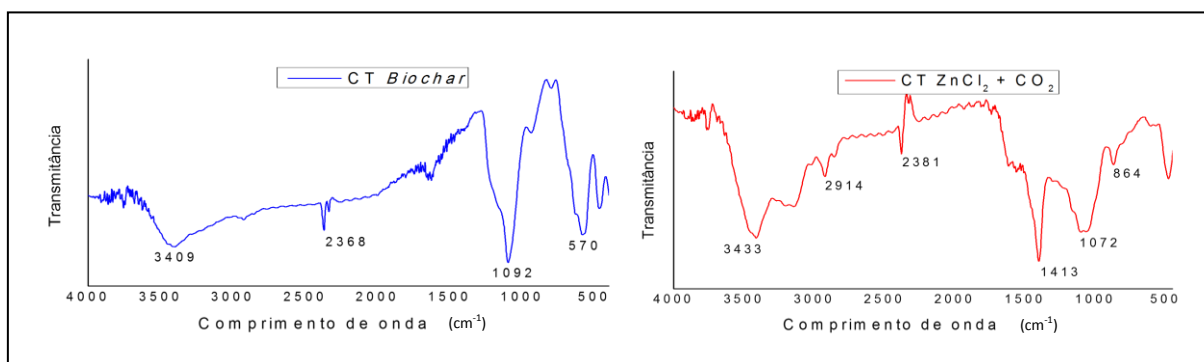


Figura 3 - Análise de espectro infravermelho de 4000 a 400 cm^{-1} para os carvões ativados CT *Biochar* e CT $ZnCl_2 + CO_2$.

A partir das observações realizadas nos estiramentos vibracionais para ambos os materiais, é possível inferir que os estiramentos observados próximos ao comprimento de onda 3400 nm^{-1} relacionam-se a presença de grupos funcionais O-H, sugerindo a presença de água (DOVBESHKO et al., 2002, FENG et al., 2011).

O estiramento vibracional observado apenas no CT $ZnCl_2 + CO_2$ no comprimento de onda 2914 nm relaciona-se ao grupo funcional C-H, que diz respeito a presença de grupos metílicos identificados em compostos de lignina, sugerindo que as características do material precursor se mantêm no carvão ativado quimicamente (GAO et al., 2013b).

No que tange aos estiramentos vibracionais 2381 e 2368 nm observados para os materiais CT $ZnCl_2 + CO_2$ e CT *Biochar*, respectivamente, esses indicam presença do grupo funcional C=O. Dessa forma, observa-se a presença de diferentes moléculas isotópicas de CO_2 formadas em múltiplas reações durante o processo de ativação (BOCCUZZI et al., 1998). O estiramento vibracional 1413 nm foi observado apenas no material CT $ZnCl_2 + CO_2$, o que sugere a presença de estiramentos vibracionais C-H, indicando a presença de lipídios, polissacarídeos e proteínas (SCHULZ e BARANSKA, 2007).

Verificou-se a presença de estiramentos vibracionais em comprimento de onda 1092 nm para o CT *Biochar* e 1072 nm para CT ZnCl₂ + CO₂. Esses estiramentos relacionam-se a presença de aminas e hidroxilas presentes na lignina (possivelmente características do material precursor - tabaco), o que é considerado bastante positivo, pois esses grupos funcionais favorecem a adsorção de íons metálicos (WAN NGAH e HANAFIAH, 2008).

O estiramento vibracional observado no comprimento de onda 864 nm apenas para o material CT ZnCl₂ + CO₂ sugere a presença de grupos C-O, pressupondo a presença de carbonatos no adsorvente (HE et al., 2015). A presença de carbonatos no adsorvente auxilia o processo de retenção de íons metálicos e, possivelmente, relaciona-se ao formato de ativação, em função do outro material (ativado apenas termicamente) não ter apresentado essa característica (SABER-SAMANDARI et al., 2014).

O material CT *Biochar* ainda apresenta um estiramento vibracional no comprimento de onda 570 nm, o que se relaciona a grupos C-H, indicando a presença de estruturas aromáticas no material (YAKOUT, 2015).

Os resultados observados para ambos os materiais no presente estudo evidenciaram inúmeras distinções entre os materiais avaliados, o que pode ter ocorrido em função dos diferentes formatos de ativação. Contudo, observa-se que algumas características do material precursor ainda estão presentes, o que corrobora com a adsorção do contaminante.

3.5. POROSIMETRIA DOS ADSORVENTES (BET E BJH)

A Tabela 7 apresenta os resultados da caracterização textural dos carvões ativados avaliados nesse estudo CT *Biochar* e CT ZnCl₂ + CO₂.

Tabela 7 - Caracterização da porosimetria dos adsorventes CT *Biochar* e CT ZnCl₂ + CO₂

Material	Parâmetros		
	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Volume de poro (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro de poro (nm)
CT <i>Biochar</i>	83,60	0,0213	1,68
CT ZnCl ₂ + CO ₂	46,97	0,0961	1,67

Na Tabela 7, é possível observar que a área superficial encontrada para o carvão ativado CT *Biochar* (ativação térmica) foi superior ao observado para o carvão ativado CT ZnCl₂ + CO₂.

Inyang et al. (2012) realizaram estudos comparativos entre carvão obtido de lodo de tratamento de efluentes de uma indústria de laticínios e carvão obtido por meio de resíduos de beterraba, ambos com apenas ativação térmica sob fluxo contínuo de N_2 .

Os autores mencionados anteriormente observaram que a área superficial do carvão ativado proveniente de lodo foi de $161,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, enquanto que a área superficial do outro material foi de $48,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Nesse sentido, os autores atribuem a variabilidade dos dados às características do material precursor. Quando comparado esses resultados aos obtidos no presente estudo, observa-se que o CT *Biochar* apresentou valores intermediários.

No que diz respeito ao CT $ZnCl_2 + CO_2$, observa-se que Saka (2012) obteve área superficial de $98,00 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ em carvão ativado de cascas de castanhas ativadas com $ZnCl_2$. Já Ibrahim, Hassan e Azab (2016) obtiveram valores mais elevados aos observados no presente estudo, ao produzir carvão ativado a partir da planta aquática *Ulva lactuca* ($345,40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

O volume de poros foi mais elevado em CT $ZnCl_2 + CO_2$ ($0,0961 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), do que quando comparado a CT *Biochar* ($0,0213 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). De acordo com De Costa, Furmanski e Dominghini (2015), a ativação química é responsável por aumentar o volume de poros nos materiais, o que foi evidenciado no presente estudo.

Inyang et al. (2012) observou volume de poros em Biochar de resíduos de beterraba de $0,034 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, valor pouco superior ao observado nesse estudo para o material apenas com ativação térmica. Já Saka (2012) observou em carvão ativado de cascas de castanha ativado com $ZnCl_2$, volume de poros igual a $0,061 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, valor reduzido, quando comparado aos encontrados nesse estudo para CT $ZnCl_2 + CO_2$.

Os diâmetros de poro verificados no presente estudo são semelhantes (Tabela 7) e segundo IUPAC (1985) apresentam textura predominantemente microporosa, pois os valores encontrados são inferiores à $2,00 \text{ nm}$, característica bastante positiva ao processo adsorvente (KAWAHIGASHI, 2012).

3.6. DOSE ADSORVENTE E EFEITO DO PH

Na Tabela 8 são apresentados os valores obtidos para análise de variância dos ensaios, de acordo com os níveis propostos pelo DCCR, em resposta às doses

de adsorvente e influência do pH da solução na remoção de Pb^{2+} pelos materiais CT *Biochar* e CT $ZnCl_2 + CO_2$.

Tabela 8 - Análise de Variância (ANOVA) do modelo previsto para influência das doses de adsorvente e influência do pH da solução na remoção de Pb^{2+} pelos carvões ativados CT *Biochar* e CT $ZnCl_2 + CO_2$.

Causas de variação (CV)	Graus de liberdade (GL)	Quadrados médios	
		CT <i>Biochar</i>	CT $ZnCl_2 + CO_2$
Massa (L)	1	18553,782**	9756,995**
Massa (Q)	1	3934,619**	1172,436**
pH (L)	1	0,06	31,155
pH (Q)	1	12,33	21,463
Massa x pH	1	1,00	79,463
Resíduos	6	99,46	33,27
Total	11		

Os resultados apresentados na Tabela 8 evidenciam diferença estatística, em nível de 5% de significância, para a fonte de variação Massa (modelos linear e quadrático), demonstrando que o processo de adsorção de Pb^{2+} pelos carvões ativados CT *Biochar* e CT $ZnCl_2 + CO_2$ depende intimamente da quantidade de adsorvente disponível e não depende do pH da solução na faixa avaliada.

Pode ser observado na Figura 4 que para os dois carvões ativados avaliados (CT *Biochar* e CT $ZnCl_2 + CO_2$) o pH, na faixa estudada, não influenciou no processo de adsorção de Pb^{2+} , um resultado positivo considerando que os carvões podem ser utilizados em amplas faixas de pH de efluentes, sem causar prejuízos a adsorção por essa variabilidade. Foi observada a maior capacidade de remoção de Pb^{2+} com a menor quantidade de material disponibilizada (4 g L^{-1}).

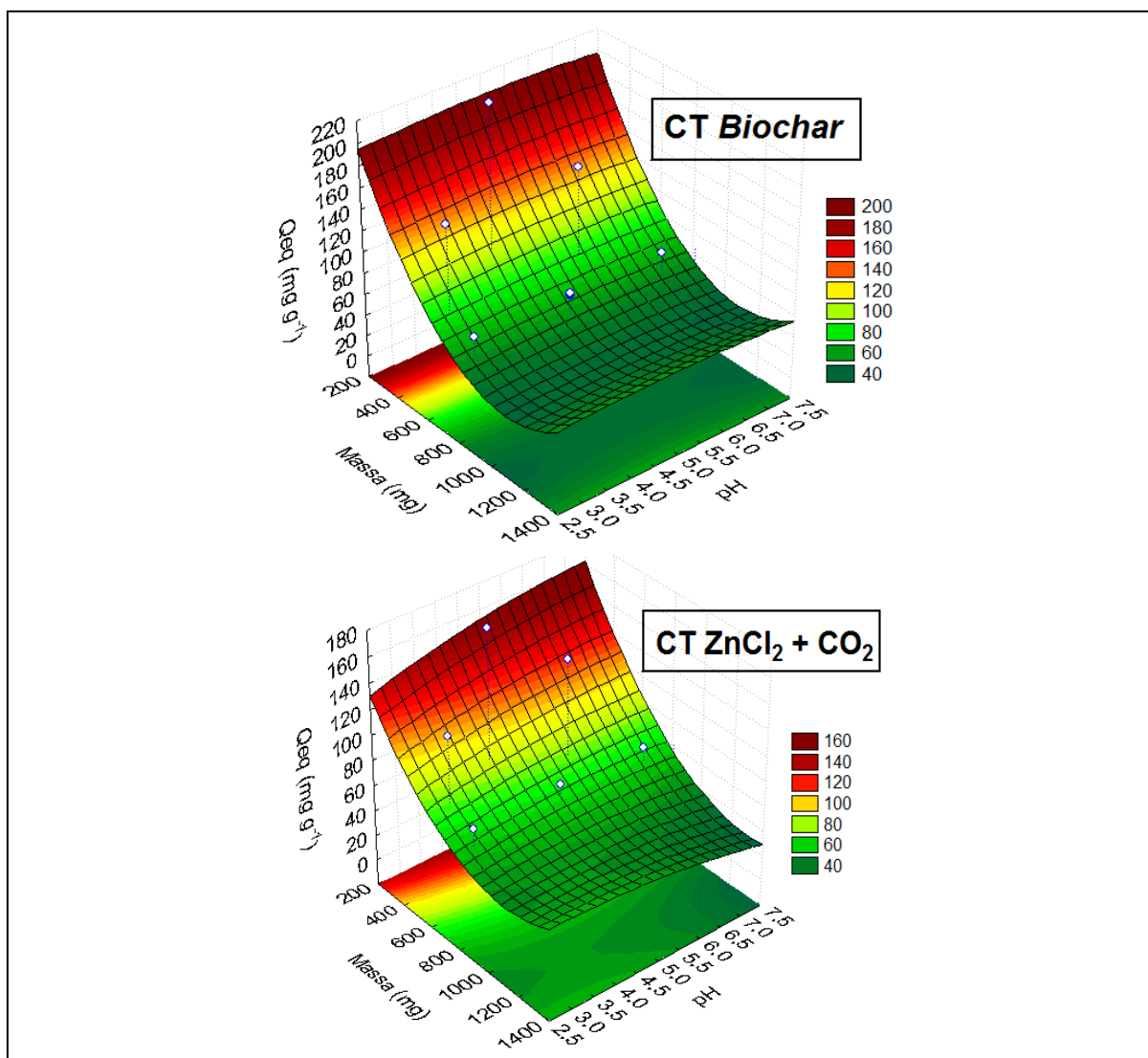


Figura 4 - Superfícies de resposta para remoção de Pb^{2+} em função da dose de adsorvente (Massas: 200 a 1400 mg ou 4 g L⁻¹ a 28 g L⁻¹) e efeito do pH da solução contaminante, condições experimentais de 1,5 h, 200 rpm à 25 °C.

El-Sadaawy e Abdelwahab (2014) mencionam que o aumento da dosagem de material adsorvente pode ocasionar redução na capacidade de remoção de contaminantes, pois o adsorvente disponível pode gerar aglomerados, diminuindo, assim, sua área superficial, e, conseqüentemente, o número de sítios ativos.

Quanto a porcentagem de remoção de Pb^{2+} pelos materiais em testes preliminares, na ausência de avaliação do tempo de equilíbrio e parâmetros termodinâmicos, observa-se que o CT *Biochar* removeu 98 % do contaminante e o CT $ZnCl_2 + CO_2$ removeu 94 % do contaminante.

3.7. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A relação do processo adsorptivo com o tempo de contato entre adsorvente e adsorvato é fundamental para identificar a dinâmica das reações e qual a influência das constantes de velocidade no processo (DÍEZ et al., 2015).

Na Figura 5 são apresentados os resultados obtidos para adsorção de Pb^{2+} pelos carvões ativados CT *Biochar* e CT $ZnCl_2 + CO_2$ e o efeito do tempo de contato entre adsorvente e a solução contaminante.

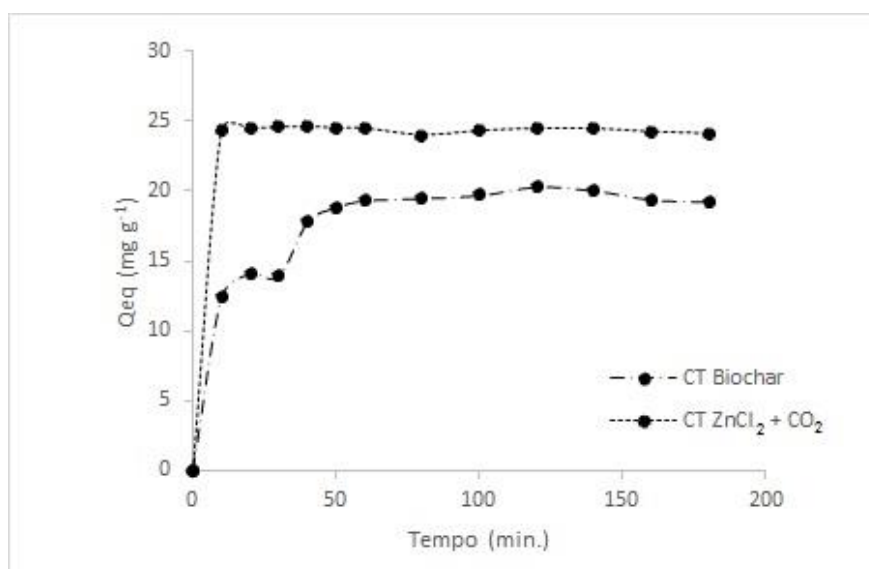


Figura 5 - Efeito do tempo de contato entre carvões ativados CT *Biochar* e CT $ZnCl_2 + CO_2$ e solução contaminante de Pb^{2+} .

A partir dos resultados de cinética obtidos (Figura 5), observa-se que após 45 minutos de contato entre adsorvente e adsorvato, o sistema sortivo entra em equilíbrio, não ocorrendo elevadas variações na adsorção de Pb^{2+} pelos carvões ativados CT *Biochar* e CT $ZnCl_2 + CO_2$.

Os resultados obtidos nos ensaios de cinética foram linearizados pelos modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula para os carvões ativados avaliados. Nas Tabelas 9 e 10 são apresentados os resultados dos parâmetros cinéticos referentes as linearizações.

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem (Tabela 9) não apresentou ajustes matemáticos satisfatórios para ambos os materiais avaliados (CT *Biochar* = 0,571 e CT $ZnCl_2 + CO_2$ = 0,280) e, assim, o processo de adsorção de Pb^{2+} pelos carvões avaliados não é explicado de maneira adequada por este modelo.

Tabela 9 - Parâmetros cinéticos para remoção de Pb^{2+} pelos carvões ativados CT *Biochar* + CO_2 e CT $ZnCl_2$ + CO_2 .

Parâmetros / Adsorventes	CT <i>Biochar</i>	C.T. $ZnCl_2$ + CO_2
Pseudo-primeira ordem		
K_1 (min. ⁻¹)	0,0138	0,0081
Q_{eq} (cal.) (mg g ⁻¹)	4,7819	0,0890
R^2	0,571	0,280
Pseudo-segunda ordem		
K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,0070	0,0940
Q_{eq} (cal.) (mg g ⁻¹)	17,0130	24,3790
R^2	0,995	0,999
Elovich		
a (mg g ⁻¹ h ⁻¹)	6,4827	24,7740
b (g mg ⁻¹)	2,7776	0,0958
R^2	0,813	0,211

Nota: K_1 : constante de velocidade de primeira ordem; Q_{eq} : quantidades de adsorvato retidas por grama de adsorvente no equilíbrio; K_2 : constante de velocidade de pseudo-segunda ordem; a: constante que indica a velocidade de quimissorção inicial; b: número de sítios adequados para a adsorção, relacionado com a extensão de cobertura da superfície e a energia de ativação da quimissorção; R^2 : coeficiente de determinação.

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem, a partir dos resultados observados (Tabela 9), apresentou ajustes satisfatórios para ambos os carvões estudados, sendo o processo adsorvativo explicado por este modelo. Ademais, os valores de Q_{eq} obtidos para o modelo de pseudo-segunda ordem aproximam-se dos valores experimentais ($Q_{eq\ exp.}$), o que, de acordo com Farooq et al. (2011), confere precisão ao modelo avaliado.

Uma das premissas que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem apresenta é a descrição de processos de quimissorção, ou seja, adsorção onde ocorra doação ou troca de elétrons entre a área superficial do adsorvente e do adsorvato (SIMONIN, 2016). Nesse aspecto, o processo adsorvativo identificado no presente estudo pode ser explicado por ser de quimissorção.

Javadian et al. (2018), em estudo com carvão de *Rosa canina* L., ativado com $ZnCl_2$ também identificou melhores ajustes para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, obtendo ajustes superiores a 0,950 e para o modelo de pseudo-primeira ordem os valores de R^2 foram inferiores a 0,500.

Tan et al. (2015), em estudo por meio de biochar produzido a partir de resíduos agrícolas para remoção de Pb^{2+} de águas contaminadas, observou que durante a aplicação de modelos cinéticos, o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou ajustes acima de 0,998. O modelo de Elovich não apresentou bons ajustes para os materiais avaliados.

De acordo com os resultados de difusão intrapartícula apresentados na Tabela 10, o modelo apresentou ajustes matemáticos medianos para ambos os materiais, entretanto, os ajustes das retas evidenciaram as etapas limitantes do processo de adsorção de Pb^{2+} em ambos os materiais.

Tabela 10 - Resultados referentes a cinética de adsorção de Pb^{2+} linearizados pelo modelo de difusão intrapartícula pelos carvões ativados CT *Biochar* e CT $ZnCl_2 + CO_2$

Adsorvente	CT <i>Biochar</i>		
Parâmetros	Reta A (10 a 30 min)	Reta B (40 a 100 min)	Reta C (120 a 180 min)
K_{id} ($g\ mg^{-1}\ min^{-1/2}$)	0,679	0,456	-0,473
C_i ($mg\ g^{-1}$)	10,540	15,401	25,556
R^2	0,733	0,781	0,950
Adsorvente	CT $ZnCl_2 + CO_2$		
Parâmetros	Reta A (10 a 30 min)	Reta B (40 a 100 min)	Reta C (120 a 180 min)
K_{id} ($g\ mg^{-1}\ min^{-1/2}$)	0,069	-0,108	-0,164
C_i ($mg\ g^{-1}$)	24,172	25,233	26,310
R^2	0,938	0,372	0,918

Nota: K_{id} : constante de difusão intrapartícula; C_i : sugere a espessura do efeito da camada limite; R^2 : coeficiente de determinação.

3.8. EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Os resultados observados para os estudos de equilíbrio com o contaminante Pb^{2+} , apresentados na Tabela 11, inferem ajustes satisfatórios (R^2) para o modelo de Langmuir, sugerindo que os dados observados experimentalmente são representados por este modelo, indicando que parte do processo adsorptivo ocorre em monocamadas (DADA et al., 2012).

Além dos valores de R^2 elevados, foram observadas elevadas quantidades máximas de adsorção (Q_m), sendo $71,4286\ mg\ g^{-1}$ para o CT $ZnCl_2 + CO_2$ e $23,6967\ mg\ g^{-1}$ para o CT *Biochar*. Nesse sentido, o CT $ZnCl_2 + CO_2$ apresentou cerca de 66 % mais remoção do que o CT *Biochar*.

Outro parâmetro que deve ser observado é o K_L que evidencia a energia de ligação entre o adsorvato e adsorvente. A literatura apresenta que, quanto maior forem os valores observados para esse parâmetro, maior será o tempo de retenção do contaminante pelo adsorvato, com maior intensidade de energia (FOO e HAMEED, 2010; DADA et al., 2012).

Quando se comparam os materiais desse estudo (Tabela 11), observa-se que, assim como a maior capacidade adsorptiva, o CT $ZnCl_2 + CO_2$ também apresentou elevada energia de ligação, quando comparado ao CT *Biochar*.

Tabela 11 - Parâmetros lineares de equilíbrio de adsorção para os modelos de Langmuir, Freundlich, D-R e Sips para remoção de Pb^{2+} .

Parâmetros	Adsorventes	
	CT <i>Biochar</i>	CT $ZnCl_2 + CO_2$
Langmuir		
Qm (mg g ⁻¹)	23,6967	71,4286
Kl (L mg ⁻¹)	1,8673	14,0000
R ²	0,964	0,927
Freundlich		
Kf (mg g ⁻¹)	24,9402	78,4513
n	2,4033	2,3507
R ²	0,967	0,981
D-R		
Qd (mol L ⁻¹)	0,0000004	0,000007
E	8,2761	12,1268
R ²	0,965	0,906
Sips		
n	0,4132	0,3227
Ks	0,609	3,221
R ²	0,963	0,905

Nota: Qm (mg g⁻¹): capacidade máxima de adsorção, KL ou b (L mg⁻¹): constante relacionada com as forças de interação adsorvente/adsorvato, R₂: coeficiente de determinação, Kf (L mg g⁻¹): relacionado com a capacidade de adsorção, n: relacionado com a heterogeneidade do sólido, Qd: capacidade máxima de adsorção, E: energia média de sorção, n relaciona-se a heterogeneidade do material adsorvente, e K_s é a constante de Sips.

É possível verificar na Tabela 12 o elevado potencial na remoção de Pb^{2+} pelos materiais CT *Biochar* e CT $ZnCl_2 + CO_2$, quando comparados a outros carvões ativados apresentados na literatura na remoção desse contaminante.

Tabela 12 - Comparativo entre a capacidade de remoção de Pb^{2+} dos materiais desenvolvidos no presente estudo a outros materiais adsorventes.

Adsorvente	Capacidade adsorptiva (mg g ⁻¹)	Referência
Caroço de azeitona (CA)	147,52	Bohli et al. (2015).
<i>Ulva lactuca</i> (CA)	83,30	Ibrahim, Hassan e Azab (2016).
CT $ZnCl_2 + CO_2$ (CA)	71,43	A autora.
Osso de bovinos (CA)	32,10	Lo et al. (2012).
CT <i>Biochar</i>	23,70	A autora.
Bagaço de cana de açúcar (CA)	19,30	Tran et al. (2016).
Bambu (CA)	0,67	Lo et al. (2012).

Nota: Carvão Ativado (CA)

O modelo matemático de Freundlich também apresentou bons ajustes (R²) (Tabela 11), evidenciando que a adsorção de Pb^{2+} também ocorre em multicamadas, inclusive sendo observados valores na capacidade de adsorção (Kf) superiores aos observados pelo modelo matemático de Langmuir. Outro parâmetro observado no

modelo matemático de Freundlich, que se apresentou bastante favorável a adsorção, foi o parâmetro “n”, com valores superiores a “1” (GONÇALVES Jr. et al., 2012).

O modelo de D-R também apresentou bons ajustes para a adsorção de Pb^{2+} para ambos os adsorventes. Como observado na Tabela 11, a adsorção de Pb^{2+} pelos carvões ativados apresenta valores de $E > 8 \text{ KJ mol}^{-1}$ sugerindo a ocorrência de quimissorção (WAN NGAH e HANAFIAH, 2008). Portanto, a adsorção de Pb^{2+} pode ser satisfatoriamente explicada pelos modelos de Langmuir e Freundlich, pois ambos apresentaram bons ajustes de R^2 e extremamente próximos entre si. Além disso, o modelo de Sips também apresentou bons ajustes, justificando que a adsorção ocorre em mono e multicamadas.

3.9. TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

A partir dos estudos avaliando a influência da temperatura no processo adsortivo, foram estimados os parâmetros termodinâmicos ΔG , ΔH e ΔS , apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Parâmetros termodinâmicos para os carvões ativados CT *Biochar* e CT $ZnCl_2 + CO_2$ na remoção de Pb^{2+}

Carvão ativado	Temp °C	----- Pb -----				
		Q_{eq}	ΔG	ΔH	ΔS	R^2
CT <i>Biochar</i>	15	10,508	-7,8208			
	25	11,061	-7,9699			
	35	10,448	-8,1191	-3,526	14,9128	0,6011
	45	10,225	-8,2682			
	55	11,218	-8,4173			
CT $ZnCl_2 + CO_2$	15	12,465	-24,1257			
	25	12,475	-24,3435			
	35	12,472	-24,5613	-17,854	21,7781	0,5725
	45	12,453	-24,7791			
	55	12,418	-24,9969			

Nota: Q_{eq} ($mg\ g^{-1}$); ΔG ($KJ\ mol^{-1}$); ΔH ($KJ\ mol^{-1}$); ΔS ($J\ mol^{-1}\ K^{-1}$).

Verifica-se (Tabela 13) que a capacidade de remoção de Pb^{2+} (Q_{eq}) foi semelhante entre as temperaturas e que o CT $ZnCl_2 + CO_2$ apresentou valores de Q_{eq} superiores ao observado por CT *Biochar*.

Os estudos termodinâmicos não visam determinar a temperatura ideal para o processo adsortivo, pois, em condições experimentais práticas, o aquecimento ou resfriamento do efluente a ser tratado é economicamente inviável (CRINI e BADOT, 2008). Porém, observa-se nos resultados experimentais pouca variação entre a capacidade adsortiva. Logo, os materiais utilizados podem ser aplicados em um amplo

espectro de temperaturas. Já os parâmetros termodinâmicos auxiliam na elucidação da dinâmica e da natureza do processo (SCHWANTES et al., 2018b).

Diante dos dados observados na Tabela 13, é possível inferir que o processo de adsorção de Pb^{2+} por CT *Biochar* não é espontâneo nas temperaturas avaliadas, assim como o processo de adsorção por CT $ZnCl_2 + CO_2$ também não é espontâneo em todas as temperaturas observadas, em função dos valores negativos de ΔG (WAN NGAH e HANAFIAH, 2008).

Os valores de ΔH calculados assumiram valores menores do que zero ($\Delta H < 0$) para ambos os materiais (CT *Biochar* e CT $ZnCl_2 + CO_2$), conforme verificado na Tabela 13, indicando que o sistema é exotérmico, isto é, com liberação de energia para o meio (WAN NGAH e FATINATHAN, 2010).

O parâmetro termodinâmico ΔS refere-se a ordem ou desordem do sistema, relacionando-se com a capacidade de reuso do material (WAN NGAH e FATINATHAN, 2010). Este parâmetro apresentou valores acima de zero para ambos os materiais estudados ($\Delta S = 14,9128 \text{ J mol L}^{-1}$ para CT *Biochar* e $\Delta S = 21,7781 \text{ J mol L}^{-1}$ para CT $ZnCl_2 + CO_2$), indicando desordem do sistema. A desordem do sistema sugere que a recuperação do metal pode ser dificultada no processo de eluição.

3.10. POSSIBILIDADE DE REUSO DO ADSORVENTE

A fim de verificar a possibilidade de reuso dos carvões ativados foi realizada a eluição ácida com HCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), na qual foram obtidas as seguintes taxas de dessorção para Pb^{2+} : CT *Biochar* remoção média de 39,96 % e CT $ZnCl_2 + CO_2$ remoção média de 36,73 %.

Diante dos resultados referentes a porcentagem de dessorção do Pb^{2+} nos materiais avaliados, observa-se uma congruência com os resultados obtidos nos estudos de cinética e equilíbrio, evidenciando que as ligações químicas são as mais atuantes no processo adsorptivo de Pb^{2+} .

Os estudos termodinâmicos apresentaram desordem no sistema em ambos os materiais, dificultando a remoção do Pb^{2+} , novamente, corroborando com os ensaios de eluição ácida.

Esse fato já foi observado e citado por outros autores em estudo de adsorção com carvão ativado, como, por exemplo, Kolodynska, Krukowska e Thomas (2016) em estudo realizado na remoção de Pb^{2+} por carvão ativado comercial e *biochar*

oriundo de resíduos agrícola e observaram porcentagens de dessorção de 29,20 mg g⁻¹ para o carvão ativado e 37,80 mg g⁻¹ para o biochar.

Os carvões ativados produzidos nesse estudo têm como material precursor o tabaco oriundo de cigarros comerciais com elevadas concentrações de componentes tóxicos na sua composição. Por conseguinte, após carbonização em elevadas temperaturas parte do material tóxico inicial é volatilizado, permanecendo concentrações do material inicial, conforme observado na caracterização química.

Contudo, durante os ensaios de eluição ácida para dessorção de Pb²⁺ verificou-se que os carvões ativados estavam liberando concentrações de Pb²⁺ além das inseridas nos ensaios de equilíbrio. Os materiais CT *Biochar* e CT ZnCl₂ + CO₂, quando dispostos em solução ácida (HCl 0,1 mol L⁻¹), eluíram 1,414 e 1,061 mg L⁻¹ de contaminante, respectivamente.

Entretanto, quando em contato com água ultrapura, para verificação da liberação de Pb²⁺, observou-se que o material CT *Biochar* eluiu 0,115 mg L⁻¹ e o material CT ZnCl₂ + CO₂ não dessorveu nenhuma concentração de contaminante.

Observa-se que essas concentrações de Pb²⁺ dessorvidas em solução ácida não se enquadram no disposto pelas legislações CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2005) e CONAMA 430/2011 (BRASIL, 2011) e, conseqüentemente, não se enquadra nos limites estabelecidos pela Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde. Já as concentrações observadas em agitação com água (pH neutro) enquadram-se nos limites estabelecidos pela CONAMA 430/2011 (BRASIL, 2011).

Apesar de os valores em eluição ácida não se enquadrarem nos valores recomendados pela legislação, o uso dos carvões ativados é recomendado para remoção de contaminantes de efluentes industriais, e não para o tratamento de água potável. Esse fato não prejudica a eficiência do material.

Além disso, em estudos futuros sugere-se realizar a eluição em solução ácida em concentrações mais elevadas, a fim de verificar se é possível remover todo o contaminante, antes da aplicação na remediação de Pb²⁺.

4. CONCLUSÕES

As modificações realizadas nos materiais (térmica, química e física), com temperatura elevada sob o fluxo de N₂, e ZnCl₂ + CO₂ provocaram alterações significativas nos carvões ativados, alterando a composição química do material, o ponto de carga zero e também sugerindo a formação de carbonatos nos carvões

ativados (FT-IR), fator que favorece a adsorção de íons metálicos, além disso, ocorreu um potencial aumento da área superficial dos carvões ativados e volume de poros.

Ambos os materiais produzidos apresentam aplicabilidade em uma larga faixa de pH (3,00 à 7,00). Já as massas utilizadas influenciaram o processo de remoção de Pb, sendo necessárias 4 g do adsorvente para descontaminar um litro de solução com Pb.

O adsorvente CT $ZnCl_2 + CO_2$ apresentou maior eficiência na remoção de Pb de águas contaminadas, além disso, os resultados de equilíbrio sugerem que a adsorção ocorre em mono e multicamadas, evidenciando também a ocorrência de quimissorção no processo adsorptivo.

A partir dos estudos termodinâmicos observou-se que a temperatura não influenciou o processo adsorptivo, entretanto, apresentou desordem dos sistemas, corroborando com os resultados de eluição, que apresetaram a dificuldade de reuso do material.

Desta maneira, pode-se afirmar que os usos das diferentes ativações para os carvões ativados produzidos a partir do tabaco foram eficientes na remoção de Pb de águas, demonstrando ser uma excelente alternativa na remediação de águas contaminadas, além de possibilitar o uso eficiente do tabaco oriundo de cigarros apreendidos na remoção de contaminantes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ATSDR. AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for lead**. Atlanta, GA: U.S Department of Public Health and Human Services, Public Health Service, 487 p., 2012. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=96&tid=22>>. Acesso em: 30/03/2018.

BAN, N. C.; BAX, N. J.; GJERDE, K. M.; DEVILLERS, R.; DUNN, D. C.; DUNSTAN, P. K.; HOBDAV, A. J.; MAXWELL, S. M.; KAPLAN, D. M.; PRESSEY, R. L.; ARDRON, J. A.; GAME, E. T.; HALPIN, P. N. Systematic conservation planning: a better recipe for managing the high seas for biodiversity conservation and sustainable use. **Conservation Letters**, v. 7, p. 41-54, 2014.

BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. Computation from nitrogen isotherms. **Journal of American Chemistry Society**, v. 73, p. 373-380, 1951.

BARROS, N. B., BRUNS, R. E., SCARMINIO, I. S. **How do experiments: Applications in science and industry**, 4. ed. Nova Iorque: Bookman, 2010.

BHATNAGAR, A.; HOGLAND, W.; MARQUES, M.; SILLANPAA, M. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 219, 499-511, 2013.

BOCCUZZI, F., CERRATO, G., PINNA, F., STRUKUL, G. FTIR, UV-Vis, and HRTEM Study of Au/ZrO₂ Catalyst: Reduced Reactivity in the CO- O₂ Reaction of Electron-Deficient Gold Sites Present on the Used Samples. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 102, p. 5733-5736, 1998.

BOHLI, T.; OUEDERNI, A.; FIOL, N.; VILLAESCUSA, I. Evaluation of an activated carbon from olive stones used as an adsorbent for heavy metal removal from aqueous phases. **Comptes Rendus Chimie**, v. 18, p. 88-99, 2015.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 518**. Brasília, DF, 2004, 34 p. Disponível em:<http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/portaria_518_2004.pdf>. Acesso em: 12 de setembro de 2018.

_____. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução CONAMA n. 357, de 17 de março de 2005**. Brasília, DF, 2005, 27 p. Disponível em:<<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em 12 de setembro de 2018.

_____. Ministério da Saúde. **Portaria nº 2.914**. Brasília, DF, 2011b, 33 p. Disponível Em:<http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>. Acesso em: 12 de setembro de 2018.

_____. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução CONAMA n. 430, de 13 de maio de 2011**. Brasília, DF, 2011a, 9 p. Disponível em:<<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em 12 de setembro de 2018.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of American Chemistry Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.

CHEN, H.; LI, J.; WU, X.; WANG, X.; WANG, X. Synthesis of Alumina-Modified Cigarette Soot Carbon as an Adsorbent for Efficient Arsenate Removal. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.53, 16051-16060, 2014.

CRINI, G.; BADOT, P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science**, v.33, n.4, p.399-447, 2008.

DADA, A. O.; OLALEKAN, A. P.; OLATUNYA, A. M.; DADA, O. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. **Journal of Applied Chemistry**, v. 3, n. 1, p. 38-45, 2012.

DE COSTA, P. D.; FURMANSKI, L. M.; DOMINGUINI, L. Production, Characterization and Application of Activated Carbon from Nutshell for Adsorption of Methylene Blue. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n.4, p. 1272-1285, 2015.

DÍEZ, N.; ÁLVAREZ, P.; GRANDA, M.; BLANCO, C.; SANTAMARÍA, R.; MENÉNDEZ, R. CO₂ adsorption capacity and kinetics in nitrogen-enriched activated carbon fibers prepared by different methods. **Chemical Engineering Journal**, v. 281, p. 704-712, 2015.

DOVBESHKO, G. I.; CHEGEL, V. I.; GRIDINA, N. Y.; REPNYTSKA, O. P.; SHIRSHOV, Y. M.; TRYNDIAK, V.; SOLYANIK, G. I. Surface enhanced IR absorption of nucleic acids from tumor cells: FTIR reflectance study. **Biopolymers: Original Research on Biomolecules**, v. 67, p. 470-486, 2002.

DUBININ, M.M.; RADUSHKEVICH, L.V. Sorption and structure of active carbons. I. Adsorption of organic vapors. **Zhurnal Fizicheskoi Khimii**, v. 21, n. 3, p. 151-162. 1947.

EL-SAADAWY, M.; ABDELWAHAB, O. Adsorptive removal of nickel from aqueous solutions by activated carbons from doum seed (*Hyphaenethebaica*) coat. **Alexandria Engineering Journal**, v. 53, p. 399-408, 2014.

FAROOQ, U.; KHAN, M. A.; ATHAR, M.; KOZINSKI, J. A. Effect of modification of environmentally friendly biosorbent wheat (*Triticum aestivum*) on the biosorptive removal of cadmium(II) ions from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v.171, p.400-410, 2011.

FENG, N.; GUO, X.; LIANG, S.; ZHU, Y.; LIU, J. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, p. 49-54, 2011.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 2-10, 2010.

FREUNDLICH, H.M.F. Over the adsorption in solution. **Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p. 385 – 471, 1906.

GAO, J.J.; QIN, Y.B.; ZHOU, T.; CAO, D. D.; XU, P.; HOCHSTETTER, D.; WANG, Y.F. Adsorption of methylene blue onto activated carbon produced from tea (*Camellia sinensis* L.) seed shells: kinetics, equilibrium, and thermodynamics studies. **Journal of Zhejiang University-SCIENCE B (Biomedicine & Biotechnology)**, v. 14, p. 650-658, 2013a.

GAO, Y.; YUE, Q.; GAO, B.; SUN, Y.; WANG, W.; LI, Q.; WANG, Y. Preparation of high surface area-activated carbon from lignin of papermaking black liquor by KOH activation for Ni(II) adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 217, p. 345-353, 2013.

GEIGERM F.; BENGTSSON, J.; BERENDSE, F.; WEISSER, W. W.; EMMERSON, M.; et al. Persistent negative effects of pesticides on biodiversity and biological control

potential on European farmland. **Basic and Applied Ecology**, v. 11, n. 2, p. 97-105, 2010.

GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, L. C. A.; GUERREIRO, M. C. Magnetic niobia as adsorbent of organic contaminants in aqueous medium: effect of temperature and pH. **Química Nova**, v.31, n.3, p.518–522, 2008.

GONÇALVES Jr., A. C.; STREY, L.; LINDINO, C. A.; NACKE, H.; SCHWANTES, D.; SEIDEL, E. P. Applicability of the Pinus bark (*Pinus elliottii*) for the adsorption of toxic heavy metals from aqueous solutions. **Acta Scientiarum Technology**, v. 34, p. 79-87, 2012.

GONÇALVES Jr., A. C.; NACKE, H.; SCHWANTES, D.; COELHO, G. F. **Heavy metal contamination in Brazilian agricultural soils due to application of fertilizers**. In: SORIANO, M. C. H. (Ed.), Environmental Risk Assessment of Soil Contamination. Intech, p. 105-135, 2014.

GONÇALVES Jr., A. C.; COELHO, G. F.; SCHWANTES, D.; RECH, A. L.; CAMPAGNOLO, M. A.; MIOLA JR. A Biosorption of Cu (II) and Zn (II) with acai endocarp *Euterpe oleracea* M. in contaminated aqueous solution. **Acta Scientiarum Technology**, v. 38, n. 3, p. 361-371, 2016.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. **Resources, conservation and recycling**, v. 25, p. 171-193, 1999.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of copper (II) from aqueous solution by peat. **Water Air and Soil Pollution**, v.158, n.1, p.77-97, 2004.

IBRAHIM, W. M.; HASSAN, A. F.; AZAB, Y. A. Biosorption of toxic heavy metals from aqueous solution by *Ulva lactuca* activated carbon. **Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 3, n. 3, p.241-249, 2016.

ILZSG. INTERNATIONAL LEAD AND ZINC STUDY GROUP. **Statistic Lead and Zinc**. 2010.

Disponível em: <<http://www.ilzsg.org/ilzsgframe.htm>>. Acesso em 18 Out 2018.

IUPAC. INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure Applied Chemistry**, v. 57, p. 603-619, 1985.

JAVADIAN, H.; GHASEMI, M.; RUIZ, M.; SASTRE, AM. M.; ASL, S. M. H.; MASOMI, M. Fuzzy logic modeling of Pb (II) sorption onto mesoporous NiO/ZnCl₂-Rosa Canina-L seeds activated carbon nanocomposite prepared by ultrasound-assisted coprecipitation technique. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 40, p. 748-762, 2018.

KAWAHIGASHI, F. **Aplicabilidade do pós-tratamento de lixiviados de aterro sanitário por adsorção em carvão ativado granular e avaliação ecotoxicológica**. (2012). Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2012.

KOŁODYŃSKA, D.; KRUKOWSKA, J.; THOMAS, P. Comparison of Sorption and Desorption Studies of Heavy Metal Ions from Biochar and Commercial Active Carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p. 353-363, 2017.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos da qualidade e tratamento de água**. 4. ed. Campinas: Átomo, 2016.

LO, S. F.; WANG, S. Y.; TSAI, M. J.; LIN, L. D. Adsorption capacity and removal efficiency of heavy metal ions by Moso and Ma bamboo activated carbons. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, p. 1397-1406, 2012.

MADERUELO-SANZ, R.; ESCOBAR, V. G.; RODRÍGUEZ, J. M. M. Potential use of cigarette filters as sound porous absorber. **Applied Acoustics**, v. 129, p. 86-91, 2018.

MIMURA, A. M. S.; VIEIRA, T. V. A.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{3+} e Zn^{2+} . **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1279-1284, 2010.

MOHAJERANI, A.; KADIR, A. A.; LAROBINA, L. A practical proposal for solving the world's cigarette butt problem: Recycling in fired clay bricks. **Waste Management**, v. 52, p. 228-244, 2016.

MOHAMMADI, S. Z.; HAMIDIAN, H.; MOEINADINI, Z. High surface area-activated carbon from Glycyrrhiza glabra residue by ZnCl_2 activation for removal of Pb(II) and Ni(II) from water samples. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 4112-4118, 2014.

MOMODU, M. A.; ANYAKORA, C. A. Heavy Metal Contamination of Ground Water: The Surulere Case Study. **Research Journal Environmental and Earth Sciences**, v. 2, p. 39-43, 2010.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 1. ed., 2014, 258 p.

NETA J. J. S.; SILVA C. J.; MOREIRA G. M.; REIS C.; REIS E. L. Removal of the Reactive Blue 21 and Direct Red 80 dyes using seed residue of Mabea fistulifera Mart. as biosorbent. **Revista Ambiente & Água**, v. 7, n.1, 2012.

NUNTHAPRECHACHAN, T.; PENGPANICH, S.; HUNSOM, M. Adsorptive desulfurization of dibenzothiophene by sewage sludge-derived activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 263 – 271, 2013.

PERK, M. **Soil and Water Contamination**. 2. ed. Londres: CRC Press. 2014.

PEZOTI, O.; CAZZETA, A. L.; BEDIN, K. C.; SOUZA, L. S.; MARTINS, A. C.; SILVA, T. L.; SANTOS JÚNIOR, O. O.; VISENTAINER, J. V.; ALMEIDA, V. C. NaOH-activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent

for amoxicillin removal: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 288, p. 778-788, 2016.

PINTOR, A. M.; SILVESTRE-ALBERO, A. M.; FERREIRA, C. I.; PEREIRA, J. P.; VILAR, V. J.; BOTELHO, C. M.; REINOSO, F. R.; BOAVENTURA, R. A. Textural and surface characterization of cork-based sorbents for the removal of oil from water. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 16427-16435, 2013.

ROCHA, W. D. D.; LUZ, J. A. M. D.; LENA, J. C. D.; BRUÑA-ROMERO, O. Adsorção de cobre por carvões ativados de endocarpo de noz macadâmia e de semente de goiaba. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 59, p. 409-414, 2006.

RODRIGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview. **Carbon**, v. 30, n. 7, p.1111-1118, 1992.

SABER-SAMANDARI, S.; SABER-SAMANDARI, S.; NEZAFATI, N.; YAHYA, K. Efficient removal of lead (II) ions and methylene blue from aqueous solution using chitosan/Fe-hydroxyapatite nanocomposite beads. **Journal of environmental Management**, v. 146, p. 481-490, 2014.

SAKA, C. BET, TG–DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with ZnCl₂. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 95, p. 21-24, 2012.

SARI, A.; TUZEN, M.; CITAK, D.; SOYLAK, M. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb (II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. **Journal of Hazardous Materials**, v.149, n.2, p.283 – 291, 2007.

SCHULZ, H.; BARANSKA, M.: Identification and quantification of valuable plant substances by IR and Raman spectroscopy. **Vibrational Spectroscopy**, v. 43, p. 13-25, 2007.

SCHWANTES D.; GONÇALVES Jr. A. C.; COELHO G. F.; NACKE H.; BRAGA R. F.; MIOLA A. J. Pinus bark biosorbent (*Pinus elliottii*) modified with H₂SO₄ aiming the removal of Cd(II). **Revista SimREA**, v.2, n.1, p.38-41, 2014.

SCHWANTES, D.; GONÇALVES Jr, A. C.; CAMPAGNOLO, M. A.; TARLEY, C. R. T.; DRAGUNSKI, D. C.; DE VARENNES, A.; SILVA, A. K. D. S.; CONRADI JUNIOR, E. Chemical modifications on pinus bark for adsorption of toxic metals. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 1271-1278, 2018b.

SIMONIN, J. P. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 300, p. 254-263, 2016.

SIPS, R. Combined form of Langmuir and Freundlich equations. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, p. 490–495, 1948.

SOUZA, C. F.; BACICURINSKI, I.; SILVA, Ê. F. de F. Avaliação da qualidade da água do rio Paraíba do Sul no município de Taubaté-SP. **Revista Biociências**, v. 16, n. 1,

p. 16-23, 2010. Disponível em: <<http://periodicos.unitau.br/ojs/index.php/biociencias/article/view/1102>>. Acesso em 13/02/2018.

TAN, X.; LIU, Y.; ZENG, G.; WANG, X.; HU, X.; GU, Y.; YANG, Z. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 125, p. 70-85, 2015.

TORTELLA, G.; RUBILAR, O.; CEA, M.; WULFF, C.; MARTÍNEZ, O.; DIEZ, M. C. Biostimulation of agricultural biobeds with npk fertilizer on chlorpyrifos degradation to avoid soil and water contamination. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, v. 10, n. 4, p. 464-475, 2010.

TRAN, T.; V.; BUI, T. P.; NGUYEN, T. D.; LE, A. T. H.; BACH, L. G. A comparative study on the removal efficiency of metal ions (Cu²⁺, Ni²⁺, and Pb²⁺) using sugarcane bagasse-derived ZnCl₂-activated carbon by the response surface methodology. **Adsorption Science & Technology**, v. 1, p. 1-14, 2016.

WAN NGAH, W. S.; FATINATHAN, S. Adsorption characterization of Pb (II) and Cu (II) ions onto chitosan-tripolyphosphate beads: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Journal of Environmental Management**, v.91, n.4, p.958-969, 2010.

WAN NGAH, W. S.; HANAFIAH, M. A. K. M. Biosorption of copper ions from dilute aqueous on base treated rubber (*Hevea brasiliensis*) leaves powder: Kinetics, isotherm, and biosorption mechanism. **Journal of Environmental Science**, v. 20, p. 1168-1176, 2008.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of Sanitary Engineering Division ASCE**, v. 89, n. 2, p. 31-60, 1963.

WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic absorption spectrometry**. 3. ed, Weinheim: Wiley-VCH, 2008.

YAKOUT, S. M. Monitoring the Changes of Chemical Properties of Rice Straw–Derived Biochars Modified by Different Oxidizing Agents and Their Adsorptive Performance for Organics. **Bioremediation Journal**, v. 19, p. 171-182, 2015.

YNYANG, M.; GAO, B.; YAO, Y.; XUE, Y.; ZIMMERMAN, A. R.; PULLAMMANAPPALLIL, P.; CAO, X. Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass. **Bioresource Technology**, v. 110, p. 50-56, 2012.

CAPÍTULO V – CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho, além de ir de encontro com questões econômicas e sociais, corrobora diretamente com a problemática tecnológica e ambiental tendo em vista que busca solucionar dois problemas bastante evidenciados não apenas no Brasil, mas no mundo todo.

A utilização de tabaco proveniente de material apreendido pela Polícia Federal oriundo de contrabando como material precursor no desenvolvimento de carvão ativado apresentou-se de forma bastante satisfatória, oferecendo uma alternativa de destinação ambientalmente adequada a esse material, além da aplicação na remediação de compartimentos hídricos contaminados com metais tóxicos. Nesse sentido, em nível mundial, esse trabalho representa uma alternativa inédita e sustentável, indicando a aplicação de um material tóxico na remediação de águas e dispondo de metodologia que pode ser reproduzida e adaptada em diversas situações.

Ao que diz respeito a questões econômicas, a elevada eficiência observada nos estudos e custo zero do material precursor, possibilita a aplicação dos carvões ativados nos mais diversos sistemas de tratamentos de efluentes que apresentam a problemática ambiental. Além disso, o fato de o estudo possibilitar a aplicação deste material na produção de carvão ativado, minimiza de forma elevada os atuais gastos da Receita Federal na incineração do material apreendido, que a priori, não apresenta nenhum formato de reuso.

No decorrer do estudo, foi possível verificar que as ativações propostas contribuíram significativamente para o desenvolvimento de um material com elevada capacidade adsorptiva, além de apresentar favorabilidade ao processo de adsorção, sendo observadas alterações nas composições químicas dos materiais, no ponto de carga zero, na presença de grupos funcionais que conferem aos adsorventes características favoráveis ao processo, como, por exemplo, grupos hidroxilas, carboxílico e carbonatos. Além disso, em todos os casos estudados observaram-se como condições ótimas de adsorção a dose de adsorvente igual a 4 g L^{-1} e não houve diferença significativa na faixa de pH estudada, podendo essa variar de 2,00 a 7,00.

De maneira geral, foram observados melhores ajustes ao modelo de pseudo-segunda ordem, sugerindo a predominância de quimissorção. A maioria dos materiais avaliados apresentaram bons ajustes ao modelo de Langmuir, Freundlich e Sips,

sugerindo a ocorrência de adsorção em mono e multicamadas. Os estudos de termodinâmica corroboram com os estudos de dessorção, evidenciando que a possibilidade de reuso dos materiais pode ser comprometida, em função da elevada desordem do sistema, o que não representa problema ao processo, tendo em vista o custo zero e abundância do material precursor.

O material CT NaOH + CO₂ foi o que apresentou melhores condições de remoção de Cd, enquanto que para a remoção de Pb, o material que apresentou melhores resultados foi o CT ZnCl₂ + CO₂.

Apesar dos bons resultados e ajustes, sugere-se que estudos futuros sejam conduzidos, a fim de aumentar o potencial de remoção dos materiais ativados.

Por fim, verifica-se que a aplicabilidade deste estudo pode complementar de forma eficiente os processos de tratamento e remediação de efluentes industriais com a presença de metais tóxicos além de, contribuir com um passivo ambiental e econômico originados do contrabando desse material.