

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

SIMONE DE LIMA BAZANA

**REMOÇÃO DE METAIS PESADOS UTILIZANDO CARVÃO
ATIVADO PARA OBTENÇÃO DE ÁGUA POTÁVEL.**

MARINGÁ – PR

2014

SIMONE DE LIMA BAZANA

**REMOÇÃO DE METAIS PESADOS UTILIZANDO CARVÃO
ATIVADO PARA OBTENÇÃO DE ÁGUA POTÁVEL.**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, área de Desenvolvimento de Processos.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Eneida Sala Cossich

Co-orientadores: Prof.^a Dr.^a Rosângela Bergamasco

MARINGÁ – PR

2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

B297r Bazana, Simone de Lima
Remoção de metais pesados utilizando carvão
ativado para a obtenção de água potável / Simone de
Lima Bazana. -- Maringá, 2014.
x, 54 f. : figs., tabs.

Orientador: Prof.^a Dr.^a Eneida Sala Cossich.
Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Rosângela Bergamasco.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de
Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, 2014.

1. Carvão ativado - Módulos de filtração. 2.
Metais pesados - Processo de filtração. 3. Água
potável - Filtração - Carvão ativado. I. Cossich,
Eneida Sala, orient. II. Bergamasco, Rosângela,
coorient. III. Universidade Estadual de Maringá.
Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia
Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química. IV. Título.

CDD 21.ed. 660.284245

GV5-001907

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por Simone de Lima Bazana perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 18 de fevereiro de 2014.

COMISSÃO JULGADORA



Prof^a Dr^a Rosângela Bergamasco
Coorientadora / Presidente



Prof^a Dr^a Raquel Gutierrez Gomes
Membro



Prof. Dr. Marcelo Fernandes Vieira
Membro

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Natalia, pelo amor, estímulo e paciência, sem sua presença nada haveria razão de ser e Izidoro por me ensinar a lutar, ter coragem, resolver os problemas que a vida imponha sem estes ensinamentos todos os momentos difíceis que passei durante o mestrado não teriam sido superados.

Aos meus sobrinhos, Maria Izabella, Maria Gabriella, João Paulo, Luis Henrique, Carlos Eduardo, Mireli, Pedro Augusto e Ana Julia, por me fazer rir nos momentos de tristeza, e por me ensinar como a vida é bela.

Ao meu namorado pelo carinho compreensão, pelo estímulo em épocas de pouco entusiasmo, e principalmente pelo amor.

Aos doutores Osvaldo, Marcelo, Paulo, Marcos, Nehemias e Rosângela que me guiaram no passado e me guiam hoje pelos exemplos.

Aos professores Rosângela, Marcelo e Raquel que não se rogam em fazer parte de minha banca examinadora.

A todos os colegas que me ensinam no dia a dia a arte de aprender, principalmente a Lidiane, Flávia, Priscila e Joelma que me ajudaram de forma conclusiva e direta para a finalização desse curso.

A minha amiga Sidineia e Doutor Osvaldo, casal este que me incentivaram a dar início a este curso.

A CAPES pelo auxílio financeiro.

Remoção de metais pesado utilizando carvão ativado para a obtenção de água potável.

RESUMO

Devido ao crescimento populacional desordenado e conseqüentemente o aumento no setor industrial e agroindustrial, a preocupação em relação à qualidade das águas vem crescendo. Estes fatores, geralmente são responsáveis por descartes às vezes irregulares em meio aquáticos, seja na zona rural ou urbana. As estações de tratamento de águas (ETAs) visam à melhoria do processo diante dessa problemática, porém devidos a irregularidades como o descarte de efluentes industriais ilegais, tubulações sem manutenção adequada, caixas d'água domésticas mal conservadas e poços mal projetados, contribuem significativamente para uma elevada concentração de contaminantes nas águas de abastecimento, e por vezes ultrapassando os parâmetros de potabilidade da água estabelecidos pela legislação vigente. Diante essa problemática o desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento e pós-tratamento da água destinada ao consumo humano é uma necessidade crescente. O presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de módulos de filtração gravitacionais comerciais com carvão ativado impregnado com íons metálicos (prata e combinação de íons de prata e cobre) na superfície de carvão ativado vegetal babaçu e coco de dendê. Os íons metálicos foram impregnados utilizando o método de impregnação por excesso de solvente. As concentrações de impregnação utilizadas foram as que obtiveram melhores resultados na eficiência de remoção de bactérias, protozoários e vírus. A influência dos íons metálicos no carvão ativado foi determinada pela caracterização textural: área superficial específica (BET), área de microporos (método t), volume e diâmetro de microporos (método HK) e volume e diâmetro de mesoporos (método BJH). A caracterização estrutural foi realizada por análises de Difração de Raio-X (DRX) e a porcentagem de remoção foi analisada por espectrometria de absorção atômica atomizador de chama. A impregnação dos íons metálicos no carvão ativado modificou suas características, apresentando alterações no formato e no tamanho dos poros. Os filtros de carvão ativado impregnados com íons metálicos foram avaliados quanto à eficiência na redução de parâmetros físico-químicos (cor, turbidez, pH, cloro livre) e eficiência na remoção de metais pesados como zinco, ferro e chumbo, em água sintética (água contaminada artificialmente com nitrato de chumbo, sulfato de ferro e cloreto de zinco). Os parâmetros físico-químicos analisados (cor, turbidez, pH, cloro livre) permaneceram em conformidade com o padrão de aceitação para consumo humano, de acordo com a Portaria 2914/2011 e ABNT NBR 15176.

Portanto o adsorvente utilizado influi na eficiência de remoção dos metais pesados. A remoção do contaminante chumbo da água destinada ao consumo humano permaneceu em conformidade com o padrão aceitável, para todos os módulos de filtração analisados. O modulo de filtração de babaçu mostrou-se eficiente na remoção de zinco. Para o contaminante ferro os módulos de filtração eficientes foram: o carvão de babaçu e carvão de coco de dendê impregnado com íons de prata e cobre.

Palavras-chave: Carvão ativado. Metais pesados. Filtração. Água potável.

Removal of heavy metals using activated carbon for the obtainment of drinking water.

ABSTRACT

Due to uncontrolled population growth and consequently the increase in industrial and agro-industrial sector, the concern about the quality of water is growing. These factors are generally responsible for discharges sometimes irregular in aquatic environment, whether in rural or urban areas. The water treatment plants (WTP) aimed at improving the process on this issue, but due to irregularities such as illegal disposal of industrial effluents, pipelines without proper maintenance domestic water storage tanks poorly preserved and poorly designed wells contribute significantly to a high concentration of contaminants in the drinking water, and sometimes surpassing the parameters for drinking water established by law.

Faced with this problem the development of new technologies for the treatment and post-treatment of water for human consumption is a growing need. This study aimed to develop commercial gravitational filtration modules with activated carbon impregnated with metal ions (silver and combination of silver ions and copper) on the surface of activated vegetable carbon of babassu and coconout. The metal ions were impregnated using the method of impregnation by excess solvent. The concentration of impregnation used were those obtained better results in the efficiency of removal of bacteria, protozoa and virus. The influence of metal ions on activated carbon was determined by textural characterization: specific surface area (BET), micropore area (method t), volume and diameter of microporos (method HK) and volume and diameter of mesopore (method BJH). The structural characterization was performed by analysis of X-rays diffraction (DRX) and the percentage removal was analyzed by atomic absorption flame atomizer. The impregnation of metal ions on activated carbon modified its features, showing changes in the format and size of the pores. The activated carbon filters impregnated with metal ions were evaluated for effectiveness in reducing physical and chemical parameters (color, turbidity, pH, free chlorine) and removal efficiency of heavy metals such as zinc, iron and lead in synthetic water (water artificially contaminated with lead nitrate, iron sulphate and zinc chloride). The analyzed physico-chemical parameters (color, turbidity, pH, free chlorine) remained in compliance with the standard of acceptance for human consumption, according to the Ordinance 2914/2011 and ABNT NBR 15176.

It was concluded that the used adsorbent influences in the removal efficiency of heavy metals. Removal of the lead contaminant of the water for human consumption remained in accordance with the accepted standard for all analyzed filtration modules. The filter module babassu proved efficient in removing zinc. For the iron contaminant the efficient filtration modules were: coal of babassu and coal of coconout impregnated with silver and copper ions.

Key-words: Activated carbon. Heavy metals. Filtration. Water potable.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Propriedades químicas do Ferro	11
Tabela 2 - Propriedades químicas do chumbo.....	12
Tabela 3- Propriedades químicas do zinco	14
Tabela 4-Classificação de poros de acordo com o diâmetro médio (ϕ m)	18
Tabela 5 - Identificação dos meios porosos.....	24
Tabela 6- Concentração de contaminação de metais pesados em água de abastecimento. .	25
Tabela 7- Valor máximo permitido para cor, turbidez, pH e cloro livre.	28
Tabela 8 - caracterização textural do carvão ativado	30
Tabela 9- Resultados dos parâmetros (Cor, Turbidez, Cloro livre, pH).....	33
Tabela 10- Remoção de chumbo utilizando carvão coco de dendê CA e CA _{Ag0,08%, Cu1%} . .	34
Tabela 11- Remoção de chumbo utilizando CB, CB Ag0,08%	35
Tabela 12- Remoção de ferro utilizando CA e CA Ag0,08%, Cu1%.	37
Tabela 13- Remoção de ferro utilizando CB, CB Ag 0,08%	38
Tabela 14- Remoção de zinco utilizando CB, CB Ag 0,08%	40
Tabela 15- Remoção de zinco utilizando CA e CA Ag0,08%, Cu1%.	40
Tabela 16- Resultados estatísticos para remoção de chumbo (%).....	42
Tabela 17- Resultados estatísticos para remoção de ferro (%).....	42
Tabela 18- Resultado estatístico para remoção de zinco (%).....	43
Tabela 19- Resumo da eficiência dos adsorventes utilizados para: zinco, ferro e chumbo	43

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Esquema simplificado de abastecimento na zona rural.	4
Figura 2- Esquema simplificado das etapas de tratamento de água	5
Figura 3- Esquema simplificado para elaboração do carvão ativado	15
Figura 4- Diferentes tipos de poros de um sólido quanto a forma.	18
Figura 5 - Distribuição de poros do carvão ativado.....	19
Figura 6- Representação dos poros do carvão ativado saturado com soluto.	20
Figura 7 - Diagrama simplificado das etapas do sistema	22
Figura 8 - Carvão ativado granular.....	23
Figura 10 – Fluxograma simplificado das etapas de remoção de metais.	29
Figura 11- Difratoformas de raio X para as amostras impregnadas com prata e cobre em comparação com o carvão ativado.....	32
Figura 12- Concentrações de remoção de chumbo, comparando a eficiência de remoção dos adsorventes utilizados.	36
Figura 13- Concentração de remoção de ferro, comparando a eficiência de remoção dos adsorventes utilizados.....	39
Figura 14 - Concentração de remoção de zinco, comparando a eficiência entre os adsorventes.	41

LISTA DE SIGLAS

ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANOVA Analysis Of Variance
APHA American Public Health Association
AWWA American Water Works Association
BET Brunauer Emmet Teller
CA Carvão Ativado Comercial Coco de Dendê
CA_{Ag 0,08%, Cu1%} Carvão coco de dendê impregnado com íons metálicos de prata e cobre
CB Carvão Ativado Granular Babaçu
CB_{Ag 0,08%} Carvão Babaçu impregnado com íons de prata
DRX Difractometria de Raios X
ETA Estação de Tratamento de Água
IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry
JCPDS Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LGCPA Laboratório de Gestão Controle e Preservação Ambiental
NBR Norma Brasileira Regulamentadora
NTU Unidade Nefelométrica de Turbidez
OMS Organização Mundial de Saúde
OPAS Organização Panamericana de Saúde
pH Potencial Hidrogeniônico
SABESP Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo
SANEP Serviço Autônomo de Abastecimento de Água de Pelotas
TG Termogravimetria
UC Unidade de cor
uH Unidade Hazen de cor
UT Unidade de Turbidez

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1 Objetivo Geral.....	3
2.2 Objetivos específicos	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 Águas para consumo humano	4
3.1.1 Zona rural	4
3.1.2 Zona Urbana	5
3.2 Doenças de Veiculação Hídrica	6
3.2.1 Chumbo	6
3.2.2 Ferro	7
3.2.3 Zinco.....	7
3.3 Parâmetros Físicos	8
3.3.1 Cor	8
3.3.2 Turbidez.....	9
3.3.3 Temperatura.....	9
3.4 Parâmetros Químicos	9
3.4.1 pH.....	9
3.4.2 Cloro livre.....	10
3.4.3 Ferro	10
3.4.4 Chumbo	12
3.4.5 Zinco.....	13
3.5 Meios Porosos.....	14
3.5.1 Preparação de meios porosos por impregnação de íons metálicos	15
3.5.2 Caracterização dos Materiais Porosos	16
3.5.3 Caracterização textural	17
3.5.4 Carvão Ativado Saturado.....	19
3.6 Competição entre metais.....	20
3.7 Influência do pH na remoção de metais.....	21
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	22

4.1	Preparação dos filtros com carvão ativado impregnados com metais.....	23
4.2	Preparação das soluções sintéticas metálicas de zinco, ferro e chumbo.....	24
4.3	Caracterização dos Meios Porosos Filtrantes	25
4.3.1	Caracterização textural por adsorção / dessorção de nitrogênio.....	26
4.3.2	Caracterização estrutural	26
4.4	Avaliação da Eficiência de Redução de Parâmetros Físico-Químicos dos Meios Porosos Filtrantes.....	26
4.5	Avaliação da Eficiência de Remoção de Metais Pesados da Água utilizando os Meios Porosos Filtrantes.....	28
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1	Resultados da caracterização textural	30
5.2	Resultados da caracterização estrutural	31
5.3	Resultados dos parâmetros físicos – químicos	33
5.4	Resultados da eficiência de remoção dos metais pesados.	34
5.5	Resultados Estatísticos de Remoção de Chumbo, Ferro e Zinco.....	41
6	CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	46
6.1	Conclusões	46
6.2	Sugestões	47

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. INTRODUÇÃO

A poluição da água ocorre devido a presença de compostos que alteram a qualidade das águas subterrâneas e superficiais, reduzindo assim, a potabilidade da água natural para consumo humano e para uso de outros processos. Estes compostos são resultados de atividades humanas, especialmente industrial, agrícola e doméstica.

Como consequência do rápido desenvolvimento da indústria, materiais de resíduos perigosos contendo metais pesados têm-se acumulado no ambiente em quantidades significativas em processo contínuo. A contaminação da água por metais pesados tornou-se um problema ambiental e de saúde, mesmo em baixas concentrações. No mínimo, 20 metais são considerados tóxicos, destacando o chumbo que contém alto nível de toxicidade, não sendo biodegradável e pode ser acumulado no ambiente e no corpo, promovendo doenças incluindo hipertensão, insuficiência renal e doenças do sistema nervoso através da sua nefro e neurotoxicidade (HAJDU *et al.*, 2012).

Poluição por metais pesados de águas residuais é um perigo para o ambiente, uma vez que os íons metálicos tóxicos dissolvidos podem chegar ao topo da cadeia alimentar tornando-se um fator de risco para a saúde humana. Ao contrário da maioria dos poluentes, os metais pesados, não são biodegradáveis e tendem a acumular-se nos organismos vivos, causando várias doenças e distúrbios (SAWYER, MCCARTY e PARKIN, 2003).

Estudos têm sido desenvolvidos para remover os metais pesados tóxicos na água, com processos de tratamento, tais como adsorção, complexação, troca iônica, precipitação química e filtração por membranas que são aplicados para tratamento de água (HAJDU *et al.*, 2012). No entanto, as restrições técnicas ou econômicas diminuí a ampla aplicação de tais processos. Materiais de origem biológica têm sido recomendados por serem adsorventes baratos para a remoção do metal pesado. Alguns exemplos desses adsorventes são plantas aquáticas, algas, fungos, leveduras, cascas de plantas e folhas (PATEL *et al.*, 2013).

O carvão ativado é um material altamente poroso e, portanto, tem uma área superficial extremamente elevada para a adsorção do contaminante, produzido a partir de pequenos aglomerados de átomos de carbono empilhados um sobre o outro. A fonte de carbono pode ser obtida de vários materiais, como por exemplo: origem de amendoim, conchas ou carvão de origem vegetal. A fonte de carbono é lentamente aquecida na ausência de ar para a produção de um material de elevado teor de carbono. O carbono é

ativado ao passar por gases de oxidação a temperaturas extremamente altas. O processo de ativação produz os poros, que resultam em propriedades de adsorção elevada (CHATUVERDI; DAVE, 2012).

Devido a essa característica de adsorção elevada à utilização do carvão ativado está amplamente sendo aplicada para remoção de contaminantes, com resultados significativos para remoção de bactérias, vírus e protozoários com carvões modificados quando impregnados com íons metálicos, diante esses fatores o presente trabalho teve como objetivo avaliar a remoção de metais pesados (chumbo, ferro e zinco) desenvolvendo módulos de filtração gravitacional com o carvão ativado de origem vegetal puro e impregnado com íons metálicos.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolvimento de módulos de filtração gravitacional com carvão ativado com íons metálicos para a remoção de metais pesados, para a obtenção de água potável.

2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho consistiram em:

- Preparação do meio poroso a partir da modificação de carvão ativado granular de origem vegetal (casca de coco de dendê) por meio da impregnação de íons metálicos Ag^+ e Cu^{2+} ;

- Caracterização das características, texturais, estruturais e da capacidade de remoção de metais dos seguintes meios porosos:

- Carvão de coco de dendê fornecido pela empresa PURIFIC, Maringá – PR.
- Carvão de coco de dendê impregnado com íons metálicos Ag^+ e Cu^{2+} , no laboratório LGCPA.
- Carvão de babaçu e carvão de babaçu impregnado com íons metálicos de Ag^+ , ambos fornecidos pela empresa PURIFIC, Maringá – PR.

- Avaliação dos meios porosos em módulos de filtração gravitacionais comerciais (filtros domésticos) em relação à eficiência físico-química, verificando a redução de cloro, cor, turbidez e a variação de pH;

- Avaliação dos meios porosos em módulos de filtração gravitacionais comerciais (filtros domésticos), verificando a remoção de metais pesados chumbo, ferro e zinco em água sintética.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Águas para consumo humano

A água fornecida à população precisa ser potável, ou seja, deve apresentar características físicas, microbiológicas e químicas adequadas ao consumo humano. Por isso, antes de chegar às residências, a água passa por estações de tratamento (ETA's), onde são realizados processos para a retirada de matérias orgânicas (restos de vegetais, lixo e germes que podem causar doenças), destruição de micro-organismos, retirada de impurezas, controle do aspecto, odor e sabor, garantindo a qualidade da água fornecida à população.

3.1.1 Zona rural

A água tratada por empresas de saneamento é predominante na zona urbana. Na zona rural é comum a utilização de fontes alternativas como poços artesianos, poços rasos, fontes e vertentes, geralmente de qualidade duvidosa, pois dificilmente recebe algum tipo de tratamento, ou então são administradas por pessoal não especializado, o que torna o usuário suscetível à ação de contaminantes (BERTAGNOLLI *et al.*, 2002).

Observa-se uma deterioração crescente da qualidade das águas subterrâneas, o que acarreta sérios problemas de saúde pública em localidades onde não há o tratamento (DI BERNARDO; PAZ, 2008).

A Figura 1 mostra um esquema simplificado de como funciona o abastecimento de água nas zonas rurais.

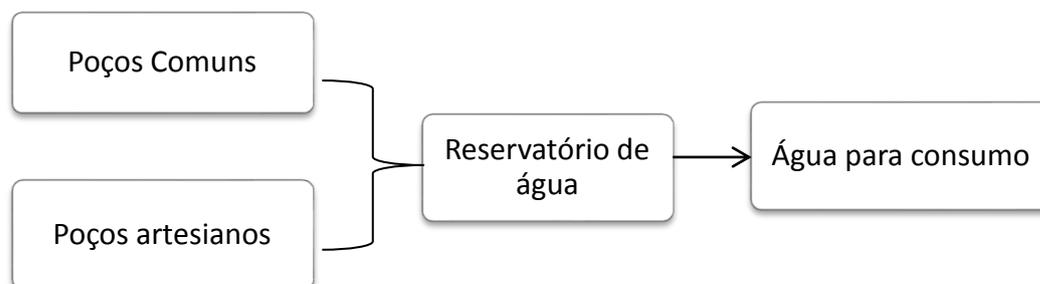


Figura 1- Esquema simplificado de abastecimento na zona rural.

3.1.2 Zona Urbana

Embora tecnologias de tratamento de água estejam evoluindo consideravelmente a ponto de teoricamente, poder dizer que a água de qualquer qualidade pode ser tratada, os investimentos e os riscos envolvidos no tratamento de águas contaminadas podem ser extremamente elevados. A ausência de informações sobre as características da água bruta pode conduzir a erros de projeto, e conseqüentemente à seleção incorreta de tecnologias (DI BERNARDO; PAZ, 2008).

Chiba, Passerini e Tundisi (2011), avaliaram a ocorrência de metais pesados (Al, Zn, Cr, Co, Cu, Fe, Mn, e Ni) em águas em uma bacia do sudeste do Brasil no estado de São Paulo –SP, e puderam observar que a bacia apresenta contaminação por metais tóxicos em águas superficiais. Foi verificado ainda que exista uma tendência para a bioacumulação de metais por organismos bentônicos para quase todas as espécies de metal. Os resultados obtidos pelos autores demonstram um potencial de risco à saúde humana e ao ecossistema, contribuindo com o estudo de contaminação por metais em ambientes aquáticos de áreas urbanas, sendo esta água distribuída para aproximadamente 50 mil habitantes do município de São Carlos- SP.

A Figura 2 mostra um esquema simplificado das etapas de tratamento de água, nas zonas urbanas.

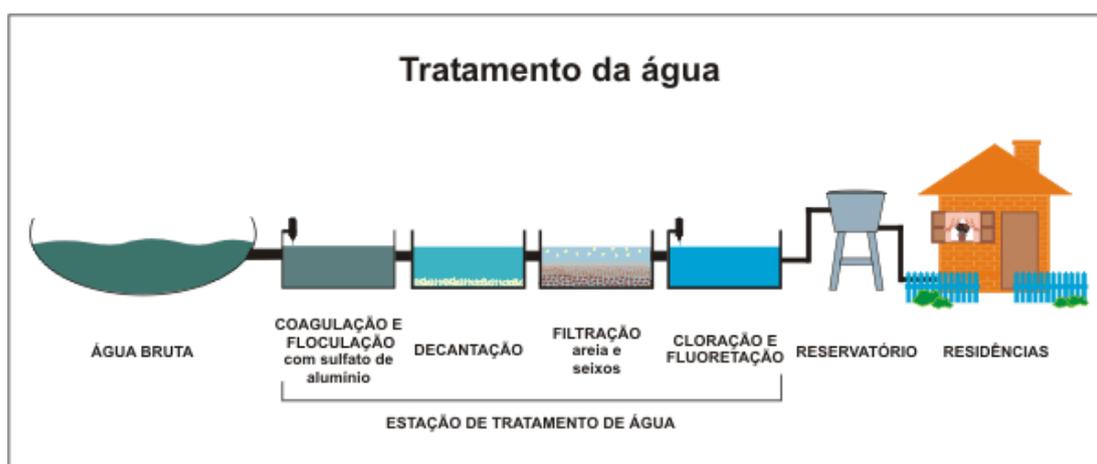


Figura 2- Esquema simplificado das etapas de tratamento de água

Fonte: Sanep, 2013

Na coagulação e floculação as impurezas presentes na água são agrupadas pela ação de coagulantes químicos. Os reagentes normalmente utilizados são o sulfato de alumínio e

o cloreto férrico, seguido de uma agitação rápida da água para agregar as partículas de sujeira.

Na coagulação ocorre o fenômeno de agrupamento das impurezas, e na floculação, a compactação das impurezas, formando conjuntos maiores denominados flocos. Nesta etapa também poderá ser necessária a utilização de um alcalinizante (cal hidratada ou cal virgem) que fará a necessária correção do pH para uma atuação mais efetiva do coagulante. No processo de decantação, os flocos formados anteriormente separam-se da água pela ação da gravidade, por serem mais densos, sedimentando-se em tanques que normalmente são de formatos retangular (SANTOS, 2007).

A água decantada é encaminhada às unidades filtrantes, estes são constituídos de meios porosos granulares, normalmente areia, de uma ou mais camadas, instalado sobre um sistema de drenagem, capaz de reter e remover as impurezas ainda presentes na água. Para efetuar a desinfecção de águas de abastecimento utiliza-se de um agente físico ou químico (desinfetante) cuja finalidade é a destruição de microrganismos patogênicos que possam transmitir doenças por meio das mesmas. Normalmente são utilizados os seguintes agentes desinfetantes em ordem de frequência: cloro, ozônio, luz ultravioleta e íons de prata. A fluoretação da água de abastecimento público é efetuada através de compostos à base de flúor. A aplicação destes compostos na água de abastecimento público contribui para a redução da incidência de cárie dentária. Os agentes fluoretantes normalmente utilizados em unidades de tratamento são o fluossilicato de sódio e o ácido fluossilícico. A dosagem média utilizada de íon fluoreto é de 0,8 mg/L, de acordo com a temperatura local (SANTOS, 2007).

3.2 Doenças de Veiculação Hídrica

A presença de metais pesados em ambiente aquático tem sido de grande preocupação para cientistas e engenheiros por causa do aumento da sua descarga, da sua natureza tóxica e outros efeitos adversos nos corpos receptores. Ao contrário da maioria dos poluentes orgânicos, os metais pesados são geralmente refratários e não são facilmente degradáveis (SEKAR, SAKTHI e RENGARAJ, 2004).

3.2.1 Chumbo

O chumbo não é biodegradável e pode acumular-se no ambiente e no corpo, promovendo doenças, incluindo hipertensão, insuficiência renal e doenças do sistema nervoso através da sua nefro e neurotoxicidade (HAJDU *et al.*, 2012).

A contaminação crônica por chumbo (principalmente por exposição ocupacional ou pelo consumo de água contaminada), conhecida por saturnismo, pode apresentar os sintomas como: fadiga, sono, hipertensão, anemia, irritabilidade, dor de cabeça, mal estar gástrico, redução da síntese de hemoglobina, disfunção visual, retardo do crescimento de crianças, encefalopatia, interferência no metabolismo do cálcio, redução na produção de esperma, má formação fetal, tumores e danos neurológicos (OMS, 1996).

Chumbo tem sido usado por milhares de anos e seus efeitos de intoxicação foram reconhecidos a muito tempo atrás . O chumbo pode causar alterações fisiopatológicas em vários sistemas de órgãos incluindo o sistema nervoso central, renal, hematopoiético e o sistema imunológico (GOYER, 1986; BELILES, 1994).

Entre os danos que o chumbo pode causar, uma questão importante e preocupante é que este metal pode afetar fortemente o desenvolvimento da inteligência das crianças. Estudos indicam que o desenvolvimento neurológico e cognitivo de crianças foram negativamente afetadas pela exposição ao chumbo mesmo em concentrações baixas. Estudos realizados *in vitro* indicaram alterações neurológicas em primatas e deformações congênitas em ratos, gados e macacos. Foram verificados reduções também nos ciclos reprodutivos e tumores renais em roedores (HU *et al.*, 2010).

3.2.2 Ferro

O acúmulo de ferro no organismo geram disfunções do fígado e pâncreas, quando em altas exposições por longos períodos (AWWA, 2002).

De acordo com Mahan (2000) o ferro em excesso pode favorecer a geração excessiva de radicais livres que atacam as moléculas celulares, aumentando o risco de câncer.

Choi *et al.* (2013), analisou um aumento de acúmulos de ferro no corpo humano, no que resulta síndrome metabólica e diabetes tipo 2.

3.2.3 Zinco

Embora o zinco seja elemento essencial para os seres humanos é tóxico em altas concentrações, os íons de zinco livre em solução, é altamente tóxicos para plantas e peixes. Traços de íons de zinco livres podem causar sérios danos ao meio ambiente e pode matar alguns organismos (SHEK *et al.*, 2009).

Envenenamentos massivos pela água de consumo foram reportados quando eram utilizadas tubulações galvanizadas para transportar água com características corrosivas, gerando os seguintes sintomas: febre, náuseas, vômito, dores no estomago, danos gástricos e diarreia. Efeitos organolépticos podem ser gerados pela presença de zinco livre na água de consumo, proporcionando gosto desagradável adstringente na água, quando em concentrações superiores a 4,0 mg/L. O zinco, em valores superiores a 3,0 mg/L, pode formar uma camada opaca nos objetos, quando a temperatura da água se eleva (OMS, 1996).

3.3 Parâmetros Físicos

As características físicas da água são de ordem estética, e dentro de certos limites de valores não apresentam inconvenientes de natureza sanitária. Vários fatores caracterizam o estado físico da água, entre eles a cor, turbidez, sabor e odor, temperatura e condutividade elétrica. A seguir serão abordados alguns conceitos destes fatores.

3.3.1 Cor

A presença de substâncias dissolvidas ou em suspensão na água pode acarretar a alteração da cor da água, dependendo da quantidade e da natureza do material presente. Geralmente, a cor é devida a presença de ácidos húmicos e taninos, originados da decomposição de vegetais e, assim, não representam risco algum para a saúde, mas pode fazer o consumidor procurar fontes de água de aspecto mais agradável (RICHTER; AZEVEDO NETTO, 1998).

O reconhecimento da qualidade da água é fortemente influenciado pela cor. A cor é um parâmetro de aspecto estético de aceitação ou rejeição do produto. De acordo com a Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde o valor máximo permissível de cor na água distribuída é de 15 UC (unidades de cor).

3.3.2 Turbidez

A turbidez é a interferência com a passagem da luz através da água, conferindo uma aparência turva e indesejável. É uma característica evidenciada pela presença de partículas em suspensão (areia, argila, algas e protozoários, resíduos industriais e domésticos) e em estado coloidal (bactérias, vírus e substâncias de origem vegetal) que podem apresentar tamanhos variados. A turbidez é um parâmetro de aspecto estético de aceitação ou rejeição do produto. De acordo com a Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde, o valor máximo permissível de turbidez na água distribuída é de 5 NTU (*nephelometric turbidity unit*).

3.3.3 Temperatura

A temperatura da água tem importância por exercer certa influência sobre outras propriedades da água: acelera reações químicas, reduz a solubilidade dos gases, acentua sensação de sabor e odor, etc. (RICHTER; AZEVEDO NETTO, 1998).

3.4 Parâmetros Químicos

As características químicas da água são de grande importância do ponto de vista sanitário, pois a presença de alguns elementos ou compostos químicos na água podem inviabilizar determinadas tecnologias de tratamento e exigir tratamentos mais específicos.

3.4.1 pH

O potencial hidrogeniônico representa a concentração de íons hidrogênio numa solução, dando uma indicação sobre a condição de acidez, neutralidade ou alcalinidade da água. O valor do pH é um número aproximado entre 0 e 14 que indica se uma solução é ácida ($\text{pH} < 7$), neutra ($\text{pH} = 7$), ou básica/alcalina ($\text{pH} > 7$) (RICHTER; AZEVEDO NETTO, 1998).

Nas estações de tratamento de águas, são várias as operações cujo controle envolve as determinações de pH. O processo de coagulação e floculação que a água sofre inicialmente é um processo unitário dependente do pH, existe uma condição denominada

"pH ótimo" de coagulação que corresponde à situação em que as partículas coloidais apresentam menor quantidade de carga eletrostática superficial. A própria distribuição da água final é afetada pelo pH. Sabe-se que as águas ácidas são corrosivas, ao passo que as alcalinas são incrustantes. Por isso o pH da água final deve ser controlado, para que os carbonatos presentes sejam equilibrados e não ocorra nenhum dos dois efeitos indesejados mencionados.

3.4.2 Cloro livre

O uso de cloro no tratamento da água pode ter como objetivos a desinfecção (destruição dos microorganismos patogênicos), a oxidação (alteração das características da água pela oxidação dos compostos nela existentes) ou ambas as ações ao mesmo tempo. O cloro e seus compostos são poderosos agentes oxidantes, capazes de penetrar nas células e agir em substâncias celulares vitais, matando microorganismos (JAGUARIBE *et al.*, 2005).

O cloro é o agente mais largamente empregado para fins de desinfecção da água, pois em qualquer dos seus diversos compostos, destrói ou inativa os organismos causadores de enfermidades, sendo que esta ação ocorre à temperatura ambiente e em tempo relativamente curto. Sua aplicação é simples, exigindo equipamentos de baixo custo e a determinação de sua concentração na água é fácil, sendo relativamente seguro ao homem nas dosagens normalmente adotadas para desinfecção da água. Fornece uma quantidade remanescente que protege a água de posteriores contaminações (TOMINAGA; MÍDIO, 1999). A água entregue ao consumidor deve conter, de acordo com a Portaria 2914/11 do Ministério da Saúde, uma concentração mínima de 0,2 mg/L e máxima de 5,0 mg/L de cloro residual.

3.4.3 Ferro

O ferro é um elemento essencial para a nutrição humana, encontrado na natureza geralmente nas formas de Fe^{+2} e Fe^{+3} . É um metal abundante na crosta terrestre, em solos minerais, principalmente, como óxido férrico insolúvel. Quando as águas subterrâneas contêm quantidade apreciáveis de gás carbônico dissolvido, os carbonos podem ser dissolvidos, formando bicarbonato ou sulfato ferroso (DI BERNANDO, 2000). A água da

chuva, uma vez que se infiltra no solo, em formações geológicas subjacentes, dissolve ferro, fazendo-a infiltrar-se em aquíferos que servem como fontes de águas subterrâneas para poços, (NEMADE *et al.*, 2009). Os corpos de água, geralmente tem concentrações de ferro menores que 0,7 mg/L; no entanto, existem estudos que indicam valores superiores a 50 mg/L em águas subterrâneas anaeróbias (OMS, 1996). A ocorrência de ferro em água também pode ter uma origem industrial, devido às indústrias de mineração, ferro, aço e corrosão de metais (CHATURVEDI; DAVE, 2012).

A água contendo sulfato ferroso é límpida e incolor e quando exposta ao ar no tanque de pressão ou na atmosfera, fica turva e uma substância marrom avermelhada começa a se formar. Este sedimento é a forma oxidada de ferro, que não se dissolve em água (NEMADE *et al.*, 2009).

Conforme De Zuane (1996), o uso de água contendo ferro oxidado gera os seguintes inconvenientes: i) formação de precipitado coloidal que se incrusta no interior das tubulações de água. Gerando redução do mesmo, necessidade de substituição de alguns trechos quando estes se encontram totalmente obstruídos; ii) proliferação de micro-organismos denominados ferrobactérias, dos gêneros: *Frenothrix*, *Spyrophyllum*, *Gallionella*, *Spahaerotillus*, *Crenothrix*, e *Leptothrix Clonothrix* entre outras, as quais aumentam a demanda de desinfetante; iii) alteração das características organolépticas da água e iv) formação de manchas nas instalações sanitárias, louças, azulejos e roupas.

A água fornecida ao consumidor deve conter, de acordo com a Portaria 2914/11 do Ministério da Saúde, uma concentração máxima de 0,3 mg/L de ferro. A Tabela 1 mostra de forma sucinta algumas propriedades químicas do ferro.

Tabela 1- Propriedades químicas do Ferro

Propriedade	Ferro
Número atômico	26
Massa atômica (u)	55,845
Raio Iônico (Å)	0,76
Raio Atômico (Å)	1,24
Eletronegatividade	1,83

3.4.4 Chumbo

O chumbo é um metal pesado, macio, maleável, de coloração cinza-azulada, inodoro, insolúvel em solventes orgânicos e água (ACHARYA *et al.*, 2009). É um fraco condutor elétrico, porém muito resistente à corrosão. O Chumbo esta no topo da lista de ameaças ambientais, porque, mesmo em concentrações extremamente baixas, causa danos à saúde humana principalmente em crianças. Infelizmente, de acordo com os Centros de Controle e Prevenção de Doenças, cerca de 30 milhões de americanos consomem água potável contendo chumbo e cobre, em quantidades superiores dos estabelecido pelo padrão recomendado pela EPA dos EUA (AHMEDNA *et al.*, 2004).

As principais fontes de contaminação de chumbo são as águas residuais, das indústrias de baterias, tintas, óleos, fertilizantes, eletrônicos, produção de madeira, combustíveis fósseis, mineração e chumbo na água potável (ACHARYA *et al.*, 2009). Entre eles, o chumbo na água potável é uma fonte de liderança muito importante. Nos EUA, a contribuição média nacional de água potável para contaminação de chumbo no sangue está entre 7 a 20% (HU *et al.*, 2010).

Segundo Di Bernado (2008) o chumbo não é comum nos corpos de água, no entanto, aparece pela contaminação por descargas industriais ou contribuição atmosférica. A importância sanitária do chumbo está associada aos efeitos adversos que ele pode gerar na saúde, especialmente por ser um metal bioacumulativo.

Lanphear *et al.*, (2000) também constatou que os déficits em habilidades cognitivas e acadêmicas, associadas à exposição ao chumbo ocorreu em concentrações de chumbo no sangue inferiores a 5 mg/dL.

A água de abastecimento deve conter, de acordo com a Portaria 2914/11 do Ministério da Saúde, uma concentração máxima de 0,01 mg/L de chumbo.

Na tabela 2 são apresentadas algumas propriedades químicas do chumbo

Propriedade	Chumbo
Número atômico	82
Massa atômica (u)	207,20
Raio Iônico (Å)	1,33
Raio Atômico (Å)	1,54
Eletronegatividade	2,33

3.4.5 Zinco

Metais pesados, tais como zinco e cobre, são considerados essenciais em baixas concentrações, mas tornam-se tóxicos em altos níveis de concentração. Zinco, em pequenas concentrações, é um elemento essencial para os organismos vivos. É essencial para as enzimas necessárias para a formação de células vermelhas do sangue no organismo vivo. É também essencial para as plantas, pois participa na biossíntese de ácidos nucleicos e polipeptídios necessários para plantas (BROOKS, 1978).

O Zinco existe nos efluentes de muitas indústrias, tais como metalização, mineração, fábricas de curtumes, pintura, fabricação de radiador de carros, bem como fontes agrícolas (SHEK *et al.*, 2009).

Entre as principais aplicações do zinco, podemos citar, na proteção do ferro contra corrosão; na indústria de galvanoplastia em geral, como componente do aço galvanizado. Compostos de zinco também são utilizados, como: sulfato de zinco na fabricação de plástico; cloreto de zinco em baterias; cromato de zinco como preservativo da madeira; carbonato de zinco utilizado como dieta suplementar para animais; boratos de zinco na fabricação de materiais à prova de fogo; acetato, permanganato e peróxido de zinco como produtos antissépticos; e fosfato de zinco utilizado como um poderoso veneno raticida. Compostos orgânicos de zinco também são utilizados como fungicidas, antibióticos de uso tópico e lubrificantes (SCIPIONE INTERATIVA; NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1988).

O zinco pode ser considerado como uma matéria-prima para as ligas metálicas tais como o latão (Zn-Cu) e o ferro galvanizado (Zn-Fe) em telhados e calhas de residências resistentes à corrosão, de galvanização de aço e ferro (SHEK *et al.*, 2009).

Em águas de superfície, naturalmente, a concentração de zinco é geralmente inferior a 10 g/L, e nas águas subterrâneas, 10-40 mg/L (EUA). Em água de consumo, a concentração de zinco pode ser muito maior, onde sua presença se deve à reação de água corrosiva com as tubulações ou conexões de rede (OMS, 1996).

Muitas fontes de água da torneira, especialmente em áreas rurais remotas, têm indesejáveis e, por vezes, cor prejudicial, odor, e dureza (alto teor de concentração de zinco) levando os consumidores a procurarem maneiras de melhorar a qualidade da água da torneira em suas casas por vários dispositivos de filtração (AHMEDNA *et al.*, 2004).

O zinco é usado na produção de ligas resistentes à corrosão e de latão e para produtos de galvanização de aço e ferro e carbamatos de zinco são usados como pesticidas (WHO, 2006).

Água potável contendo zinco em níveis superiores a 3 mg/L, tende a ser opalescente, desenvolve uma película gordurosa, quando cozido, e tem um sabor adstringente indesejável. A água de abastecimento deve conter, de acordo com a Portaria 2914/11 do Ministério da Saúde, uma concentração máxima de 5 mg/L de zinco. A Tabela 3 apresenta algumas propriedades químicas do zinco.

Tabela 3- Propriedades químicas do zinco

Propriedade	Zinco
Número atômico	30
Massa atômica (u)	65,38
Raio Iônico (Å)	0,74
Eletronegatividade	1,65

3.5 Meios Porosos

Carvão ativado granular pode ser preparado a partir de uma grande variedade de matérias-primas contendo carbono por pirólise em char e ativação física ou química subsequente do carvão (AHMEDNA *et al.*, 2004).

Este tipo de carvão é um bom meio adsorvente, devido à sua elevada área superficial em relação ao volume. Um grama de um carbono ativado comercial típico terá uma área de superfície equivalente a 1000 m², esta área de superfície elevada permite o acúmulo de um grande número de moléculas contaminantes. A capacidade específica de um carvão ativado granular para adsorver compostos orgânicos está relacionado com a atração molecular na superfície, a área total da superfície disponível por unidade de peso de carbono, e a concentração de contaminantes na corrente de águas residuais (CHATUVERDI; DAVE, 2012).

Superfícies de carvão ativado tem um tamanho de poro que determinam a sua capacidade de adsorção, uma estrutura química que influencia sua interação com adsorbatos polares e não-polares e sítios ativos que determinam o tipo de reações químicas com outras moléculas (AHMEDNA *et al.*, 2004).

A área superficial do carvão é dividida em interna e externa, sendo que a superfície interna é microporosa e representada pelas paredes dos microporos e a externa é constituída pelas paredes dos mesoporos, macroporos e da superfície não porosa da amostra (MURANAKA, 2010).

De acordo com Crittenden *et al.*, (2012), a produção do carvão envolve as etapas de, escolha da matéria prima, separação por tamanho de partículas, carbonização, ativação e peneiramento, podendo ser aplicado para casca de coco, carvões relativamente rígidos e materiais a serem usados como carvão em pó. Já as etapas de reconstituição e pré-tratamento, são geralmente empregadas para materiais como a turfa, coque, gasolina e carvões betuminosos. A Figura 3 a seguir mostra um esquema simplificado para a produção do carvão ativado.

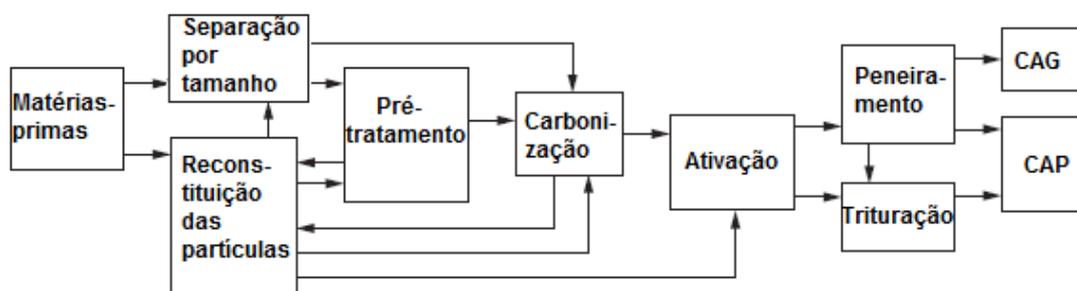


Figura 3- Esquema simplificado para elaboração do carvão ativado

*CAP- carvão ativado em pó; *CAG – carvão ativado granular

Fonte: Crittenden *et al.* (2012).

3.5.1 Preparação de meios porosos por impregnação de íons metálicos em sua estrutura

A preparação dos materiais impregnados com íons metálicos compreende as seguintes etapas: preparação do material, impregnação das espécies ativas, secagem, calcinação e ativação. Destas, a operação mais importante é a impregnação das espécies ativas (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989; SILVA, 2008).

A impregnação em meios porosos visa melhorar as propriedades já existentes, como o reforço na sua capacidade de oxidação catalítica, promover a interação entre o carvão ativado e o agente de impregnação para aumentar a capacidade de adsorção, bem como para impulsionar a capacidade do carvão ativado como transportador poroso inerte. Este último é especialmente significativo, uma vez que o material impregnado pode ser distribuído ao longo da superfície, tornando o carvão ativado mais acessível a outros

reagentes. Em algumas aplicações, os agentes de impregnação estão presentes nas formas de hidróxidos, carbonatos, cromatos ou nitratos através da qual o carvão ativado impregnado deve ser submetido a um tratamento térmico em temperaturas elevadas (150-200 °C) para decompor os ânions (YIN; AROUA; DAUD; 2007).

Impregnação é o procedimento no qual um material ativo ou potencialmente ativo é servido, usualmente da fase aquosa, sobre um sólido previamente preparado, em pó ou grânulos. Devido à sua aparente simplicidade, impregnação é uma possibilidade atraente, mas esta simplicidade é meramente ilusória, considerando a dificuldade de se alcançar uma distribuição homogênea (SZABÓ; KALLÓ, 1976).

Os íons metálicos podem ser incorporados na superfície do carvão por técnicas normalmente utilizadas na preparação de catalisadores, como a impregnação ou a adsorção. Desde que o carvão ativado apresente uma elevada área superficial (superior a 1000 m²/g), uma grande distribuição de poros, seletividade e durabilidade em certas condições, este poderá ser utilizado como suporte (HU *et al.*, 1999).

A impregnação pode ser realizada por várias técnicas, dentre elas, temos a impregnação com excesso de solvente, que consiste em colocar o carvão ativado em contato com a solução de um sal do íon metálico a ser impregnado, na quantidade desejada. Em seguida o carvão já impregnado é seco em estufa e calcinado em forno mufla para melhorar a adsorção, fixar os íons metálicos na superfície do carvão, e também para eliminar a água que não saiu durante a secagem e os ânions dos sais metálicos (cloretos, sulfatos e nitratos) que ocupam sítios de adsorção que deveriam estar livres (MIOTTO *et al.*, 2000; KUMAR *et al.*, 2004).

Os sais precursores das espécies ativas são normalmente usados em fase aquosa e, se possível, devem ser utilizar ânions que possam eliminar facilmente por lavagem (cloretos, sulfatos) ou se decomponham a temperaturas baixas (nitratos, carbonatos) (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989).

3.5.2 Caracterização dos Materiais Porosos

Para os materiais porosos, a maior parte da superfície é interna. Sua estrutura é definida pela distribuição espacial dos átomos ou íons que constituem o sólido. A textura é definida pela geometria dos espaços vazios nos grãos do material poroso e que determina sua porosidade. A maior parte das aplicações de adsorventes requer um grande volume de

poros de pequeno diâmetro e o controle da distribuição do tamanho dos poros e a sua afinidade superficial do carvão ativado são importantes aspectos na sua preparação. Carvões ativados são, geralmente, microporosos, que devem conter também macro e mesoporos, que são muito importantes na acessibilidade das moléculas de adsorbato para o interior das partículas, especialmente nas aplicações em fase líquida (CLAUDINO, 2003).

De acordo com Díaz (1999), devido à importância da distribuição de poros é necessário caracterizar a estrutura porosa do carvão ativado, e para isso existem várias técnicas, sendo a adsorção física de gases e vapores uma das mais utilizadas.

3.5.3 Caracterização textural

Os parâmetros da caracterização textural (área superficial específica, volume específico de poros, porosidade e distribuição dos tamanhos de poros) são normalmente determinados a partir das isotermas de equilíbrio de adsorção física de um vapor ou gás. A isoterma de adsorção de uma substância sobre um adsorvente é a função que relaciona à temperatura constante, a quantidade de substância adsorvida em equilíbrio com a sua pressão ou concentração na fase gasosa (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989).

Segundo Geankoplis (1998), a adsorção é um processo de separação, onde uma fase fluida livre (líquida ou gasosa) é retida por uma fase rígida permanente, geralmente formada de partículas pequenas. A fase da solução que adsorve é denominada adsorvente e o material concentrado ou adsorvido na superfície daquela fase é denominado adsorbato. A região onde ocorre o processo de adsorção é denominada sítio ativo, e é recoberta pelo adsorbato durante o processo. Quanto maior for a afinidade dos sítios ativos pelo adsorbato, maior será a eficiência de adsorção.

A forma e a dimensão do poro do carvão ativado são propriedades importantes no processo de adsorção (AYGÜN; DUMAN, 2003; MIYATA *et al.*, 2003) onde as diferenças nas características de adsorção estão relacionadas com a estrutura dos poros do material.

O termo porosidade significa o volume específico de todos os poros (volume dos poros por grama do adsorvente). Com base nas propriedades de adsorção, a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) estabelece uma classificação para os poros (CLAUDINO, 2003):

Quanto à forma: Utiliza-se a expressão poro aberto ou poro fechado para designar buracos em materiais sólidos, o primeiro correspondendo a buracos que se comunicam com a superfície externa e o segundo correspondendo a um buraco isolado, conforme representado na Figura 4. Se um poro aberto é tal que permite o fluxo de um fluido, o poro é dito ser poro de transporte, sendo que, este pode apresentar braços que não contribuem para o fenômeno de transporte.

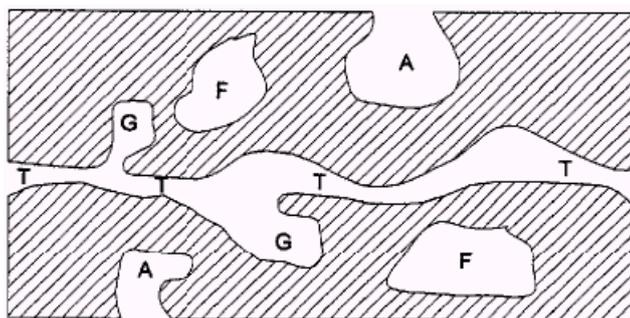


Figura 4- Diferentes tipos de poros de um sólido quanto à forma: (T) poro de transporte, (A) poro aberto, (F) poro fechado e (G) poro tipo gaiola (CLAUDINO, 2003).

A superfície do carvão contém outros elementos além do carbono e são conhecidos como heteroátomos como, por exemplo, o hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, fósforo, cloro e enxofre. Os heteroátomos são derivados da carbonização incompleta da matéria-prima bem como da quimiossorção durante o processo de ativação (LÁSZLÓ, 2005; MARSH; RODRIGUEZ-REINOSO, 2006; GOLIN, 2007).

Quanto à dimensão dos poros: Baseado nas propriedades de adsorção, a IUPAC (2014), propõe a seguinte classificação de poros, dependendo do tamanho do diâmetro como apresentada na Tabela 4.

Tipos de poros	Diâmetro (nm)
Microporos	$\phi_m < 2$
Mesoporos	$2 < \phi_m < 50$
Macroporos	$\phi_m > 50$

Microporos: com diâmetro médio menor que 2 nm, contribuem para a maior parte da área superficial e proporcionam alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns.

Mesoporos: com diâmetro médio entre 2 e 50 nm, são importantes para a adsorção de moléculas grandes, tais como corantes, e proporcionam a maioria da área superficial específica para carvões impregnados com produtos químicos.

Macroporos: com diâmetro médio maior que 50 nm, são normalmente considerados sem importância para a adsorção e sua função é permitir que as moléculas do adsorbato passem rapidamente para os poros menores situados mais profundamente dentro da partícula do carvão ativado.

A Figura 5 ilustra a diferença dos poros internos do carvão ativado que se assemelham a uma rede de túneis onde correm várias bifurcações em canais cada vez menores.



Figura 5 - Distribuição de poros do carvão ativado.
Fonte: Adaptado de Florido (2011).

3.5.4 Carvão Ativado Saturado

O carvão ativado possui uma capacidade de adsorção limitada que corresponde ao número total de poros ativos para adsorver o soluto. Quando essa capacidade atinge o equilíbrio, diz-se que o carvão ativado encontra-se saturado ou exaustado (MACHADO, 2013). A Figura 6 ilustra uma partícula de carvão com seus poros sendo preenchidos com os solutos ao longo dos canais de adsorção.

O carvão quando está saturado não consegue adsorver os solutos presentes nas águas residuais e conseqüentemente a concentração de saída da unidade de tratamento aumenta com o tempo até a saturação (MACHADO, 2013).

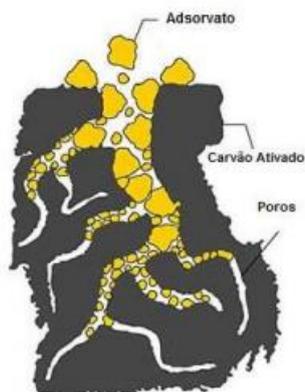


Figura 6- Representação dos poros do carvão ativado saturado com soluto.
Fonte: Naturaltec (2013).

3.6 Competição entre metais

Adsorção competitiva entre os íons metálicos é importante em solução aquosa e tratamento de águas residuais, porque íons metálicos naturalmente existem juntos em águas contaminadas. O desempenho da adsorção de um metal por um determinado adsorvente é função de alguns fatores, tais como o pH, a temperatura, a concentração da solução metálica, a presença de outros íons, a área superficial, a seletividade e a massa de adsorvente.

Salam, Alzhrani, Kosas (2012), analisaram a competição entre quatro íons metálicos (Cu (II), Pb (II), Cd (II) e Zn (II)) nas ligações de sítios ativos presentes na superfície de um carvão ativado e observaram que a ligação seguia a ordem de Cu (II) > Zn (II) > Pb (II) > Cd (II). Com isto consideraram que apesar de todos esses metais serem bivalentes, existem diferenças na capacidade e, portanto, as interações com os centros de adsorção.

Infelizmente, não existe um consenso entre os pesquisadores sobre a adsorção competitiva de íons metálicos, os pesquisadores têm atribuído a diferentes afinidades a diferentes fatores. Estes elementos devem estar relacionados com as propriedades desses íons em solução aquosa, o que pode afetar a energia de superfície de ligação e interações ou a acessibilidade dos centros, que pode ser ligada aos tamanhos das espécies a ser adsorvido. Assim, quanto menor o raio iônico, é mais fácil para um íon de metal penetrar através da camada limite e adsorver sobre a superfície do carvão ativado (SALAM; AL-ZHRANI; KOSAS, 2012).

3.7 Influência do pH na remoção de metais

O pH é um parâmetro muito importante para o processo de adsorção de metais. O pH da solução segundo Sekar, Sakthi e Rengaraj (2004) é um dos mais importantes parâmetros que influencia não só a dissociação dos sítios ativos, mas também a química da solução dos metais pesados. A hidrólise, a complexação por ligantes orgânicos e inorgânicos, reações redox e a precipitação são fenômenos fortemente influenciados pelo pH.

Conforme Liu *et al.* (2013), este parâmetro afeta a atividade dos grupos funcionais presentes na superfície dos carvões ativados e a competição de íons metálicos para os sítios ativos.

Liu *et al.* (2013) estudaram o efeito do pH na remoção de chumbo em soluções aquosas pH nos valores de: 6,50; 6,00; 5,00; 4,00; 3,00 e 2,00. Os autores concluíram que o melhor valor encontrado para remoção de chumbo foi de pH 6,5, verificando que quanto menor o pH (ou seja mais ácida a solução) menor foi a eficiência de remoção do chumbo.

O pH da solução é um dos parâmetros dominantes para controlar o processo de adsorção, especialmente para íons metálicos, tais como Cu (II), Pb (II), Cd (II) e Zn (II), em diferentes composições. Para todos os metais estudados por Salam, Alzhrani, Kosas (2012), a percentagem de adsorção aumentou gradativamente com o aumento do pH, demonstrando a influência do pH da solução na eficiência de remoção.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental (LGCPA) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá - PR. A metodologia foi dividida em V etapas para a obtenção dos objetivos propostos.

Etapa I: Preparação dos meios porosos filtrantes (por impregnação dos íons metálicos).

Etapa II: Preparação da solução sintética contaminada com nitrato chumbo, sulfato de ferro e cloreto de zinco.

Etapa III: Caracterização dos meios porosos filtrantes (textural, estrutural e físico-química).

Etapa IV: Avaliação da eficiência de redução de parâmetros físico-químicos (pH, cor aparente, turbidez e cloro livre) dos meios porosos filtrantes.

Etapa V: Avaliação da eficiência de remoção de metais pesados (chumbo, ferro e zinco) dos meios porosos filtrantes.

Um diagrama simplificado das etapas, assim como as análises e parâmetros avaliados em cada etapa está apresentado na Figura 7.

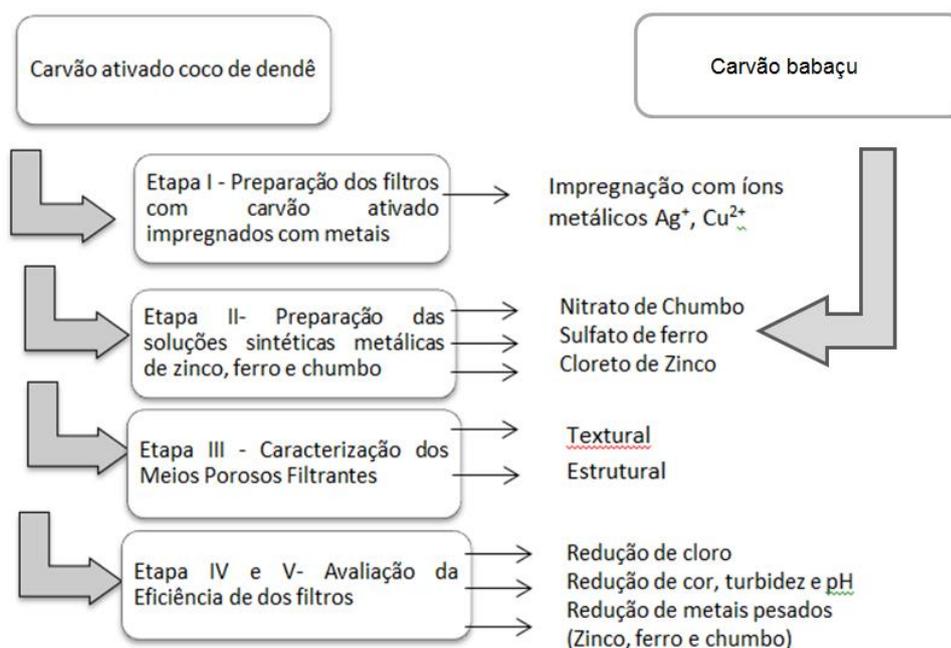


Figura 7 - Diagrama simplificado das etapas do sistema

4.1 Etapa I - Preparação dos filtros com carvão ativado impregnados com metais

Os filtros utilizados neste estudo foram produzidos a partir de 4 meios porosos filtrantes diferentes:

I - carvão ativado de coco de dendê (CA)

II- carvão ativado de coco de dendê impregnado com íons de prata 0,08% e cobre 1,0% (CA_{Ag 0,08%}, Cu 1%)

III- carvão ativado de babaçu (CB)

IV- carvão ativado de babaçu com impregnado com 0,08% de prata (CB_{Ag 0,08%})

Os carvões ativados de coco de dendê (CA), babaçu (CB), e babaçu impregnado com íons de prata (CB_{Ag 0,08%}) foram fornecidos pela empresa PURIFIC DO BRASIL LTDA, localizada no município de Maringá – PR. Neste estudo, os filtros foram produzidos com as amostras de carvão ativado preparadas de acordo com a metodologia descrita por Arakawa (2013).

A Figura 8 mostra a forma granular do carvão ativado utilizada para a elaboração dos módulos de filtração gravitacionais.



Figura 8 - Carvão ativado granular.
(Fonte: www.carbonmar.com.br)

Os meios porosos analisados e sua concentração de impregnação (CA, CA_{Ag0,08%}, Cu1%), foram selecionados devido sua eficiência de remoção bacteriológica e de vírus (ARAKAWA; SHIMABUKO, 2013) propondo nessa pesquisa a remoção de metais pesados (Pb, Fe, Zn), utilizando os mesmos meios porosos. Para os meios porosos de CB, CB_{Ag0,08%}, a escolha foi realizada por intermédio da empresa PURIFIC – Maringá - PR,

que esta testando e analisando o carvão de babaçu para filtros comerciais e obtiveram valores eficazes para os parâmetros de turbidez, pH, cloro e remoção bacteriológica.

Os metais prata e o cobre incorporados no carvão ativado de coco de dendê utilizando-se o método de impregnação com excesso de solvente seguido da impregnação a vácuo em uma unidade experimental em escala piloto. Reator de mistura em escala piloto possui o mesmo princípio de funcionamento de um evaporador rotativo em escala de bancada. No reator de mistura foram adicionados água destilada e carvão ativado na proporção 1:1 (v/m). Adicionaram-se soluções com sulfato de cobre e nitrato de prata em quantidades suficientes para atingir a concentração desejada. O reator de mistura ficou parcialmente imerso na cuba de aquecimento a temperatura de 80°C e permaneceu em rotação. Posteriormente, o excesso de água foi retirado utilizando bomba a vácuo com pressão reduzida a 600 mmHg a temperatura de 80°C. A amostra de carvão ativado impregnada foi seca em estufa a 100°C e posteriormente submetida ao tratamento térmico em forno mufla a temperatura de 350°C. Na última etapa da impregnação, a amostra foi lavada com água várias vezes a fim de remover o carvão pulverizado e o residual dos metais que não foram fixados na etapa de tratamento térmico, e posteriormente o carvão ativado modificado foi seco em estufa a 100°C (ARAKAWA, 2013).

A Tabela 5 apresenta uma nomenclatura com os filtros produzidos e sua respectiva composição do meio poroso e massa do adsorvente utilizada.

Tabela 5 - Identificação dos meios porosos

Identificação	Composição do meios porosos	Massa de adsorvente utilizado no filtro (g)
Filtro I (CA)	Carvão ativado 100% coco de dendê	150
Filtro II (CA _{Ag 0,08%} , Cu 1%)	Carvão ativado coco de dendê impregnado com Ag 0,08% e Cu 1%	
Filtro III (CB)	Carvão ativado 100% babaçu	
Filtro IV (CB _{Ag 0,08%})	Carvão ativado babaçu impregnado com Ag 0,08%	

4.2 Etapa II- Preparação das soluções sintéticas metálicas de zinco, ferro e chumbo.

As soluções sintéticas foram preparadas com água de abastecimento e com soluções padrão de ZnCl₂ (cloreto de zinco), FeSO₄.7H₂O (sulfato de ferro) e Pb(NO₃)₂ (nitrato de chumbo) com concentrações aproximadas de 10 mg/L, 0,6 mg/L e 0,01 mg/L,

respectivamente. As concentrações das soluções metálicas foram determinadas de acordo com metodologia descrita por Ahmedna *et al.*, (2004). As soluções sintéticas foram preparadas separadamente utilizando um agitador (Modelo 702, Fisatom) com rotação de 200 rpm por 20 min. Posteriormente, a solução sintetizada foi filtrada utilizando aparelhos gravitacionais de purificação de água com os leitos de carvão ativado produzidos para avaliar a eficiência de remoção de zinco, ferro e chumbo.

A concentração da solução sintética de metais utilizada neste estudo, assim como os valores máximos permitidos (VMP), estabelecido pela Portaria 2914/2011 do MS (BRASIL, 2011) estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6- Concentração de contaminação de metais pesados em água de abastecimento.

Metal	Concentração da água sintética (mg/L)	VMP (mg/L) Portaria 2914/2011
Zinco	10	5
Ferro	0,6	0,3
Chumbo	0,1	0,01

Foram coletadas amostras da água padronizada em cinco pontos de volume de filtração, antes e após filtração, totalizando 10 amostras. Os experimentos foram realizados em réplica, totalizando 22 amostras para cada metal analisado, sendo que 2 amostras analisadas são referente água de abastecimento que foi utilizada para o preparo das soluções padrões portanto uma amostra controle (equação 1).

A porcentagem de remoção dos metais foi definida através da equação:

$$\% RM = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100$$

em que C_0 é a concentração inicial, C a concentração final dos metais e % RM porcentagem de remoção de metais.

4.3 Etapa III - Caracterização dos Meios Porosos Filtrantes

4.3.1 Caracterização textural por adsorção/ dessorção de nitrogênio

A caracterização textural dos meios porosos foi realizada em um equipamento com sistema de sorção de gases Quantachrome, pela adsorção/dessorção de nitrogênio (N_2) a 77K, onde equipamento foram obtidos, área superficial BET, área de microporos, distribuição de tamanho de poros, volume e diâmetro de microporos e volume e diâmetro de mesoporos.

A área superficial específica foi determinada pelo método BET, limitando a faixa de P/P_0 entre 0,05 e 0,35, que é a região onde a equação BET apresenta uma curva linear para a maioria dos sólidos quando N_2 é utilizado como adsorbato. A área de microporos foi determinada pelo método t de Halsey, por ser a técnica mais adequada para a determinação da área de microporos na presença de mesoporos, característica comum de carvões ativados (QUANTACHROME, 2002).

4.3.2 Caracterização estrutural

Com o objetivo de identificar o estado dos íons metálicos na estrutura do carvão ativado através do processo de impregnação, foram realizadas análises DRX (difração de raios-X) para verificar se a incorporação dos metais no carvão ativado pode causar alguma modificação na microestrutura do adsorvente. As análises de DRX foram realizadas em difratômetro (Bruker-AXS D8 Advance) no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa – COMCAP da UEM. Utilizou-se fonte de radiação de emissão de cobre ($Cu K_{\alpha}$, $\lambda = 0,154 \text{ nm}$) e varredura de 2θ variando entre 20 e 80° para o adsorvente coco de dendê e 15 e 90° para babaçu .

4.4 Etapa IV- Avaliação da Eficiência de Redução de Parâmetros Físico-Químicos dos Meios Porosos Filtrantes

Para os ensaios de eficiência de redução de parâmetros físico-químicos (cor aparente, pH, turbidez e cloro livre) foram utilizados aparelhos de purificação de água doméstico cedido pela empresa PURIFIC. Todos os ensaios realizados foram feitos em réplicas.

Para este trabalho, os sistemas de filtração foram montados substituindo o filtro de carvão ativado comercial pelas amostras de carvão ativado produzidos neste estudo. O leito do filtro utilizado possuía uma configuração cilíndrica (72 mm de diâmetro e 90 mm de altura), constituído de material plástico, atóxico e uma massa de 150g de carvão ativado em cada filtro produzido.

A representação esquemática do sistema é mostrada na Figura 9.



Figura 9 – Representação esquemática do sistema de purificação de água para usos doméstico.

O sistema de purificação de água é composto por:

- (1) Reservatório superior;
- (2) Filtro de carvão ativado;
- (3) Reservatório de água filtrada;
- (4) Saída da água filtrada.

As análises dos parâmetros como cor aparente, turbidez, pH e cloro livre foram realizados de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

O parâmetro cor foi avaliado diretamente utilizando um espectrofotômetro (Modelo DR 2010, Marca HACH) no programa 120, comprimento de onda de 455 nm, por comparação visual com padrão de cobalto-platina. As análises de turbidez foram realizadas em turbidímetro (Modelo 2100P, Marca HACH). O pH foi determinado diretamente em pHmetro (Modelo VersaStar, Marca Orion). O cloro livre foi determinado pelo método DPD (N,N-dietil-p-fenilenodiamino) em espectrofotômetro (Modelo DR 2500, Marca HACH).

Os valores máximos permitidos para cor aparente, turbidez, pH e cloro livre de acordo com a Norma Brasileira ABNT NBR 15176 e com a Portaria 518/2004, estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7- Valor máximo permitido para cor, turbidez, pH e cloro livre.

Parâmetro	NBR 16098/2012	Portaria 2914/2011
Cor aparente	15 uH	15 uH
Turbidez	5 UT	5 UT
pH	-	6,0 a 9,5
Cloro livre	-	0,5 mg/L

4.5 Etapa V - Avaliação da Eficiência de Remoção de Metais Pesados da Água utilizando os Meios Porosos Filtrantes

A avaliação da eficiência de remoção de metais pesados da água utilizando os meios porosos produzidos foi realizada por meio da percolação de água contaminada artificialmente com soluções metálicas de zinco, ferro e chumbo.

As amostras foram coletadas em frascos previamente lavados com solução de HNO₃ a 1% (v/v) para evitar qualquer tipo de contaminação e/ou interferências na leitura, pois a concentração de cobre e principalmente da prata, podem estar em nível de traços e qualquer contaminação pode alterar os valores obtidos.

Os ensaios foram realizados em réplicas para cada filtro (carvão ativado de babaçu sem impregnação, carvão ativado de babaçu com impregnação de 0,08% de prata, carvão ativado de coco de dendê sem impregnação e carvão ativado de coco de dendê com impregnação de 0,08% de prata e 1,0% de cobre). As amostras de água foram coletadas em duplicata na entrada (solução sintética metálica) e na saída do filtro (água filtrada) e a coleta das amostras foram realizadas nos 10, 20, 30 40 e 50 L de filtração.

As amostras coletadas (250 mL) foram digeridas e concentradas com 5 mL de ácido nítrico na chapa aquecedora (Modelo Q313-F11, Marca Quimis[®]), num período de aproximadamente duas semanas conforme o Método 3111B descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

As concentrações de ferro, zinco e chumbo presentes nas amostras foram determinadas por Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) em um espectrômetro (Modelo SPECTRAA-50B, Marca Varian,) realizadas no Departamento de Engenharia Química/UEM.

A Figura 10 mostra um fluxograma simplificado da etapa para determinação da eficiência de remoção de metais pesados da água utilizando os meios porosos filtrantes.

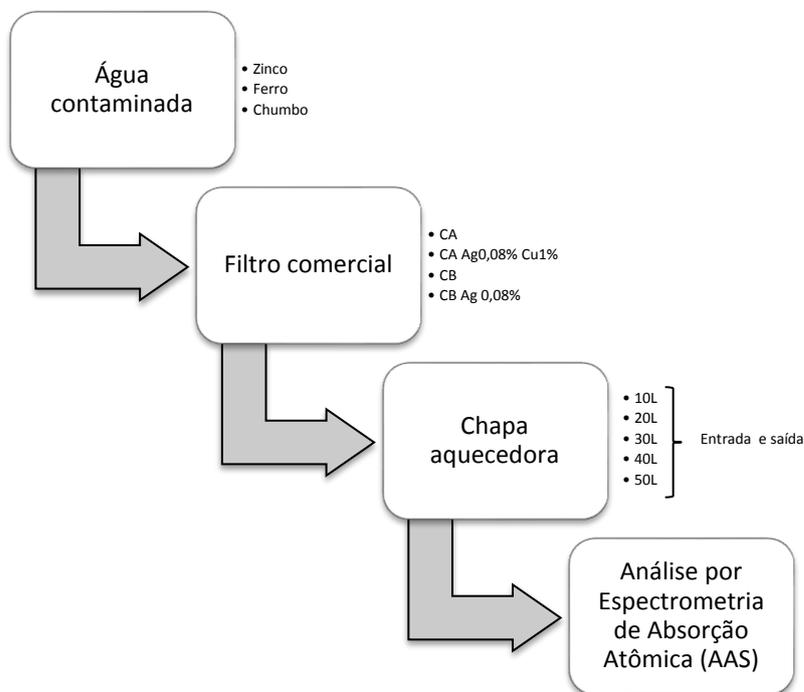


Figura 9 – Fluxograma simplificado das etapas de remoção de metais

4.6 Análise Estatística

Com os resultados apresentados pelos filtros gravitacionais produzidos contendo CA, CA_{Ag 0,08%,Cu1%}, CB e CB_{Ag 0,08%}, foi realizado teste estatístico comparando volume de filtração e tipos de adsorventes analisados. As diferenças significativas entre as variáveis foram verificadas através do teste estatístico ANOVA (análise de variância), utilizando o teste de comparação de médias (Teste Tukey).

Analisou-se a influência estatística significativa ao nível de significância com p-valor <0,05 e p-valor ≥ 0,05 dos parâmetros em função dos resultados obtidos em réplica para remoção de metais pesados (chumbo, ferro e zinco).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Resultados da caracterização textural

Os resultados obtidos das caracterizações texturais, estruturais, as avaliações de eficiência físico-química, remoção de metais pesados e resultados estatísticos, das amostras produzidas serão apresentados a seguir. A tabela a seguir 8 mostra a caracterização textural dos adsorventes estudados.

Tabela 8 - caracterização textural do carvão ativado

Carvão vegetal	S_{BET} (m ² /g)	S_m (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	D_p (Å)
CA	575	419	0,34	12,0
CA Ag 0,08% e Cu1%	572	455	0,33	12,3
CB	726	650	0,36	23,5
CB Ag 0,08%	724	693	0,35	23,7

S_{BET} = área superficial específica; S_m = área de microporos; V_p = volume total dos poros e D_p = diâmetro médio do poro

As amostras impregnadas com Ag 0,08 % e Cu 1%, sofreram redução na área superficial específica de microporos, confirmando que parte dos poros da estrutura do carvão ativado foi obstruída pela impregnação dos íons prata e cobre. O mesmo aconteceu para as amostras impregnadas com íons de prata em CB Ag 0,08%.

As amostras impregnadas com prata e cobre CA Ag 0,08%,Cu1% e CB Ag 0,08%,apresentaram um aumento na área específica e de microporos, isto pode ter ocorrido devido ao tratamento térmico que provoca a o aumento da porosidade do carvão.

O volume total de poros diminuiram para as amostras impregnadas, mostrando que parte destes poros foram obstruídos durante a impregnação, mas não houve uma alteração significativa. Este fenômeno pode ser justificado devido à obstrução parcial dos poros do carvão original diminuindo assim seu volume e área superficial, resultante da interação entre os metais adicionados e o carvão ativado, e também pela geração de um grande número de complexos oxigenados superficiais (GOSCIANSKA *et al*, 2012).

No diâmetro de microporos foi observado um aumento para as amostras impregnadas com 2,5% e 0,85%, carvão coco de dendê e babaçu respectivamente.

5.2 Resultados da caracterização estrutural

Examinando o banco de dados do software JCPDS e comparando os difratogramas obtidos, encontramos algumas opções de substâncias que se formaram após o tratamento térmico das amostras com a adição dos íons metálicos. Os difratogramas de raios X para as amostras impregnadas com prata em comparação com o difratograma do carvão ativado estão apresentados na Figura 11.

Na Figura 11, os picos observados nos difratogramas de raio X correspondem aos elementos presentes nas amostras de carvão ativado em seus respectivos valores de 2θ .

O difratograma do carvão ativado sem impregnação de metais (CA) indicou a presença de planos de carbono e carbono grafite localizados em ângulos de 2θ próximos a $25,43^\circ$ e $44,39^\circ$, respectivamente. A localização e a amplitude destes picos de difração indicam que o carvão ativado apresenta picos de difração largos que são considerados de natureza amorfa de carbono. (ZHANG *et al.*, 2004).

Observa-se a formação da cristobalita, com pico centrado em 2θ de $81,87^\circ$, devido a cristalização do SiO_2 presente na composição do carvão ativado.

No difratograma da amostra de carvão ativado de coco de dendê impregnado com 0,08% de prata e 1% de cobre foram encontrados planos com interferência dos metais em sua estrutura, indicando que a impregnação de metais alterou a estrutura basal do carvão ativado original. Observou-se que a prata impregnada no carvão foi convertida totalmente na forma metálica, sendo que os picos de prata estreitos correspondentes aos valores de 2θ de $36,5^\circ$ e $82,6^\circ$. O elemento cobre apenas foi identificado na forma de óxidos de cobre, e não ocorrendo a conversão em cobre metálico. Os picos correspondem aos valores de 2θ de $27,4^\circ$, $38,7^\circ$ e $67,2^\circ$.

Nos difratogramas da amostra de carvão ativado de coco de babaçu sem impregnação e da amostra de carvão ativado de babaçu impregnado com 0,08% de prata, foram localizados picos de óxido de silício (SiO_2) correspondentes aos valores de 2θ de $22,10$ e $81,87^\circ$.

Nenhuma interferência de prata foi observada na amostra de carvão ativado de babaçu impregnado com 0,08% de prata, sugerindo que a concentração de prata impregnada não modificou a estrutura basal de carbono do carvão ativado de babaçu puro.

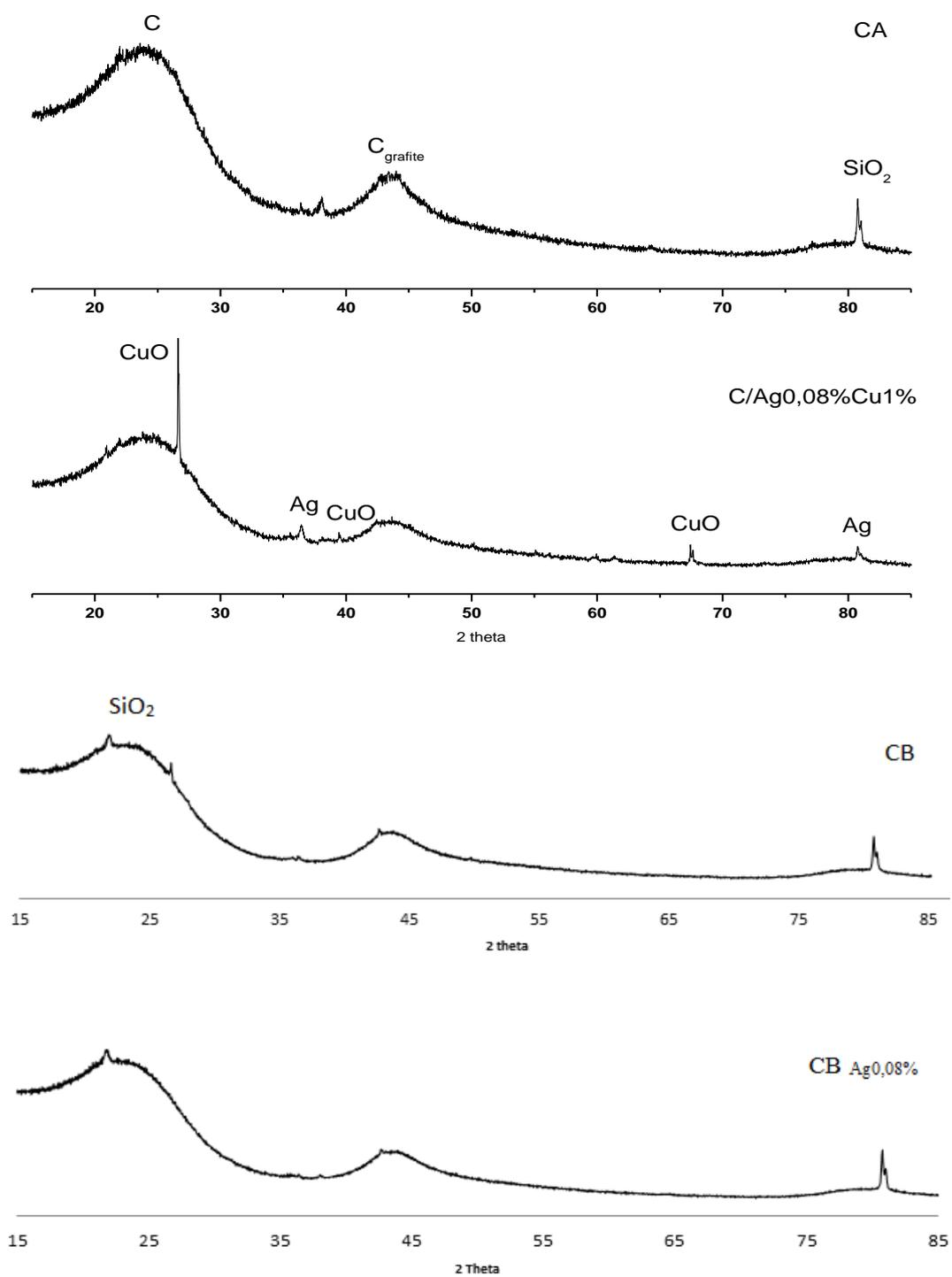


Figura 10- Difratomogramas de raio X para as amostras impregnadas com prata e cobre em comparação com o carvão ativado.

5.3 Resultados dos parâmetros físicos – químicos (cor, turbidez, cloro livre e pH).

Na Tabela 9 estão apresentados os resultados da avaliação da redução de cloro, cor e turbidez, assim como as variações de pH observadas para a água antes e depois da filtração. Os resultados apresentados em cada parâmetro correspondem à média aritmética de leituras realizadas em triplicata. Os resultados apresentados na Tabela 9 devem estar em conformidade com o padrão de aceitação de água para consumo humano de acordo com a Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde e também de acordo com o limite máximo recomendado pela Norma Brasileira ABNT NBR 15176 – Aparelho para melhoria da qualidade da água para uso doméstico – Aparelho por gravidade.

A Tabela 9 mostra os resultados de dos parâmetros físicos químicos, para água de abastecimento antes e após filtração com CA, CA_{Ag0,08%,Cu1%} CB e CB_{Ag0,08%}

Tabela 9- Resultados dos parâmetros (Cor, Turbidez, Cloro livre, pH)

Parâmetros	Água de abastecimento	Água Zinco	Água Ferro	Água Chumbo	CA	CA Ag 0,08%, Cu 1%	CB	CB Ag 0,08%
Cor aparente (uH)	0,00±0,00	0,00± 0,00	0,15±0,01	0,23±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00
Turbidez (NTU)	0,63±0,01	0,70±0,006	0,72±0,006	0,80±0,005	1,30±0,01	1,31±0,002	1,37±0,01	1,07±0,00
Cloro livre (mg/L)	0,10±0,01	0,11±0,006	0,13±0,01	0,20±0,006	0,05±0,006	0,05±0,003	0,02±0,01	0,02±0,00
pH	7,79±0,006	6,86±0,006	7,01±0,006	6,97±0,004	7,80±0,01	7,82±0,006	7,83±0,006	7,91±0,001

De acordo com o resultados das análises físico-química para monitoramento da qualidade da água, observa-se que os valores de pH da água filtrada em todos os filtros avaliados apresentou um ligeiro aumento em relação ao pH da água de abastecimento, porém, mantiveram próximos a neutralidade.

Salam, Al- Zhrani, Kosa (2012) e Liu *et al.* (2013), concluíram que o pH é um dos parâmetros mais importante para o processo de adsorção de um metal em meio aquoso, analisaram que quanto mais ácida a solução menor foi à eficiência de remoção. Avaliando a Tabela 9 verificou -se que não foi necessário a correção do pH, pois os resultados obtidos estavam de acordo com os valores encontrados na maior eficiência de remoção por estes autores.

A turbidez da água após a filtração em todos os filtros avaliados sofreu um ligeiro aumento em relação à turbidez da água de abastecimento. Segundo Colares *et al.* (2010), o aumento da turbidez está relacionado com a possível fragmentação do carvão devido a agitação aplicada no seu preparo. Conseqüentemente, pode ocorrer o arraste dessas

pequenas partículas do carvão ativado que não foram removidas durante a etapa de lavagem do carvão.

O parâmetro cor aparente, em todas as amostras de água analisadas tanto da água de abastecimento como das amostras de água após filtração com carvão ativado de coco de dendê e babaçu, apresentaram valores menores que 15 uH (valor máximo permitido) pela portaria.

Em todos os filtros avaliados, as amostras de água após a filtração apresentaram concentrações de cloro livre entre 0,02 e 0,05 mg/L, atendendo ao teor mínimo de cloro estabelecido na Portaria 2914/2011, portanto as filtrações realizadas mostraram se eficientes.

5.4 Resultados da eficiência de remoção dos metais pesados (chumbo, ferro e zinco)

A Tabela 10 mostra a porcentagem de redução de chumbo pelos módulos gravitacionais com as amostras produzidas com carvão coco de dendê puro e impregnado.

Tabela 10- Remoção de chumbo utilizando carvão coco de dendê CA e CA_{Ag0,08%, Cu1%}.

Volume (L)	Água padronizada antes da filtração (mg/L)	Água após a filtração (mg/L) CA	Porcentagem de remoção (%)	Água após a filtração (mg/L) CA <small>Ag 0,08%, Cu 1%</small>	Porcentagem de remoção (%)	VMP (mg/L) Portaria 2914/2011
10	0,08±0,003	0,009±0,000	88,75	0,000±0,000	100,00	0,01
20	0,08±0,002	0,003±0,002	96,25	0,000±0,000	100,00	
30	0,08±0,004	0,007±0,000	91,25	0,005±0,004	93,75	
40	0,08±0,003	0,007±0,002	91,25	0,005±0,003	93,75	
50	0,08±0,004	0,002±0,003	97,50	0,005±0,002	93,75	

Observando os resultados da Tabela 10, em relação aos parâmetros estabelecidos pela portaria verificou que a utilização do carvão vegetal de coco de dendê foi eficiente na remoção do chumbo, onde todos os pontos de coleta da água após a filtração os valores foram inferiores a 0,01 mg/L, valor este estipulado pela portaria 2914 de 2011. Verificou-se que o maior valor foi de 0,009 mg/L (10L) e o menor de 0,002 mg/L (50L). Constatou que o volume de filtração de 30, 40 e 50 litros não houve alteração significativa em relação à remoção de chumbo. Observou-se que no volume de 50 litros houve um aumento de 6,85% de remoção, em relação ao volume de filtração de 40 litros. Analisando que a menor porcentagem de remoção foi nos primeiros 10L de volume de filtração de 88,75%, e a

porcentagem máxima de remoção de 97,50% nos últimos 50 litros de filtração. Concluindo-se assim que houve um acréscimo de remoção conforme volume de filtração, não houve saturação deste adsorvente.

A porcentagem de redução de chumbo pelos módulos gravitacionais com as amostras produzidas com carvão coco de dendê, impregnados com íons de prata 0,08% e cobre 1%.

Observou-se, em relação aos parâmetros estabelecidos pela portaria que a utilização do carvão vegetal de coco de dendê impregnado com íons metálicos de Ag 0,08% e Cu 1% foi eficiente na remoção do chumbo, sendo que todos os pontos analisados estão de acordo com a portaria do Ministério da Saúde de 2914 de 2011, ou seja, inferiores a 0,01 mg/L. Verificou-se que o maior valor encontrado foi de 0,005 mg/L e o menor de 0,000 mg/L. Constatou que o volume de filtração de 10, 20 litros não apresentou alteração em relação à remoção de chumbo, obtendo um valor máximo de remoção de 100%. Nos valores de 30, 40 e 50L analisou-se que não houve alteração dos resultados mantendo-se o valor de 0,005 mg/L.

A Tabela 11 analisa-se a remoção de chumbo utilizando o carvão babaçu para os módulos de filtração gravitacionais comerciais.

Tabela 11- Remoção de chumbo utilizando CB, CB Ag0,08%

Volume (L)	Água padronizada antes da filtração (mg/L)	Água após a filtração (mg/L) CB	Porcentagem de remoção (%)	Água após a filtração (mg/L) CB Ag0,08%	Porcentagem de remoção (%)	VMP (mg/L) Portaria 2914/2011
10	0,08±0,001	0,008±0,000	90,00	0,000±0,00	100	0,01
20	0,08±0,004	0,001±0,000	98,75	0,001±0,001	98,75	
30	0,08±0,007	0,008±0,001	90,00	0,000±0,000	100	
40	0,08±0,005	0,000±0,000	100,00	0,000±0,000	100	
50	0,08±0,007	0,005±0,002	93,75	0,000±0,000	100	

Analisando os resultados da tabela, podemos observar que a utilização do carvão vegetal de babaçu teve resultado satisfatória na remoção do chumbo, onde em todos os pontos de coleta da água após filtração, obtiveram valores inferiores a 0,01 mg/L. Verificou-se que o maior valor foi de 0,008 mg/L (10,30L) e o menor de 0,000 mg/L (40L), sendo que a menor porcentagem de remoção foi de 90% e a maior de 100%. O filtro de manteve constante em todos os pontos de volume de filtração.

Verificou que a utilização do carvão vegetal babaçu impregnado com íon metálico de Ag 0,08% obteve ótima eficiência na remoção do chumbo, sendo que todos os pontos

analisados estavam de acordo com a portaria do ministério da saúde de 2914 de 2011, ou seja, inferiores a 0,01 mg/L. Analisou-se que apenas o volume de filtração 20 L, teve uma pequena diferença resultado de 98,75% de remoção, sendo que os demais pontos de volume de filtração 10,30,40 e 50 L obtivera porcentagem de remoção de 100%.

Na figura 12 verificamos a eficiência de remoção, e o comportamento dessa remoção, entre os 4 adsorventes utilizados.

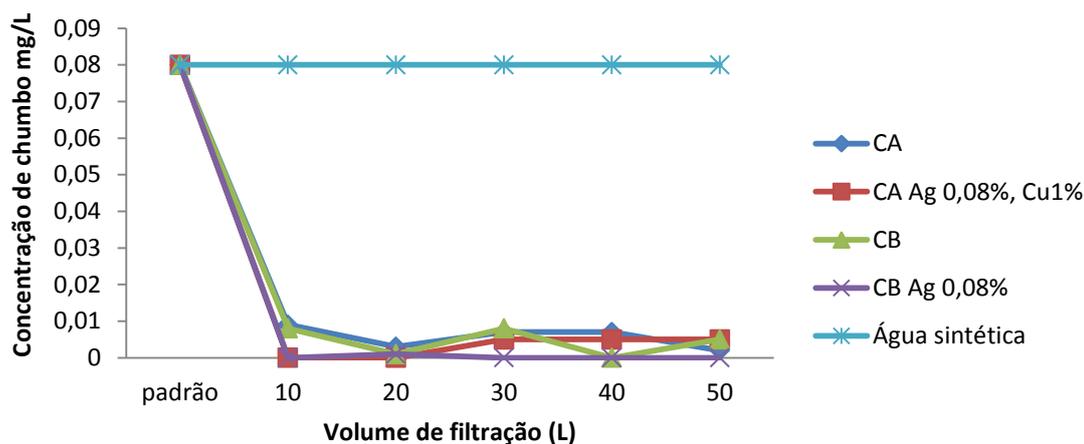


Figura 11- Concentrações de remoção de chumbo, comparando a eficiência de remoção dos adsorventes utilizados.

Analisando a Figura 12 verificou-se que o carvão $CA_{Ag\ 0,08\%,\ Cu1\%}$, apresentou mais eficiência de remoção nos pontos de 10, 20, 30 e 40 litros, comparando com CA, sendo que este foi mais eficiente no volume de filtração de 50 litros. Verificou-se que os $CA_{Ag\ 0,08\%,\ Cu1\%}$ obteve remoção de 100% nos pontos iniciais e a remoção foi diminuindo conforme volume de filtração, o mesmo perfil não foi observado no CA.

Verificou-se que o $CB_{Ag\ 0,08\%}$ obteve maior eficiência de remoção em quase todos os pontos de volume de filtração, exceto no ponto de 20L, onde o valor da concentração de chumbo para ambos adsorventes foi de 0,001 mg/L.

Comparando os 4 (quatro) adsorventes, verifica-se que o $CB_{Ag\ 0,08\%}$ teve maior capacidade de adsorção na remoção desse contaminante.

Conforme Hajdu *et al.* (2012), íons de chumbo pode formar complexos estáveis com determinados biomoléculas com tamanho de cerca de 80-350 nm de diâmetro. Essas nanopartículas são facilmente removidas com a tecnologia de filtração.

Carga de superfície de polaridade oposta adsorbato pode desempenhar um papel importante na determinação da adequação de carvão ativado na filtração de água

necessidades específicas porque as cargas elétricas dos grupos de superfície irá aumentar a adsorção das moléculas alvo. Por exemplo, uma superfície carregada negativamente carbono atrairia resíduos de pesticidas carregados positivamente e os íons de metais, tais como cobre, chumbo e zinco (AHMEDNA *et al.*,2004).

As Tabelas 12 apresentam porcentagem de eficiência de remoção do ferro utilizando CA, CA Ag0,08%, Cu1% respectivamente.

Tabela 12- Remoção de ferro utilizando CA e CA Ag0,08%, Cu1%.

Volume (L)	Água padronizada antes da filtração (mg/L)	Água após a filtração (mg/L)	Porcentagem de remoção (%) CA	Água após a filtração (mg/L)	Porcentagem de remoção (%) CA Ag0,08%, Cu 1%	VMP (mg/L) Portaria 2914/2011
10	0,63± 0,059	0,397± 0,024	36,98	0,137± 0,084	78,32	0,3
20	0,63±0,069	0,320± 0,070	48,44	0,181±0,001	71,30	
30	0,63±0,052	0,418±0,023	31,40	0,168±0,035	73,43	
40	0,63±0,099	0,359±0,016	42,98	0,167±0,006	73,52	
50	0,63±0,096	0,3781±0,040	35,22	0,131±0,008	79,17	

Os módulos gravitacionais com amostras de carvão ativado coco de dendê apresentaram uma baixa redução na remoção de ferro. Os resultados remoção foram de: 48,44% para máxima remoção e 31,40% para mínima remoção. Analisando a tabela verifica-se que os valores ultrapassaram os permitidos pela portaria, no ponto máximo de remoção (0,320 mg/L) em 6,6%, e no ponto mínimo de remoção (0,418 mg/L) em 39,33%.

Concluindo se assim, que mesmo havendo uma redução na concentração de ferro, essa redução não foi suficiente para os parâmetros estabelecidos, o adsorvente utilizado não foi eficiente na remoção, nesse valor de contaminação de 0,63 mg/L (água contaminada).

Os módulos gravitacionais com amostras de CA Ag 0,08%, Cu 1% modificados com íons de prata e cobre obtiveram resultados eficientes na remoção do ferro, analisando que todos os pontos de coleta da água após filtração, obtiveram valores inferiores a 0,3 mg/L, valor máximo permitido pela portaria 2914 de 2011. Verificou-se que maior concentração de ferro encontrado foi de 0,168 mg/L e a menor de 0,128 mg/L. Constatou que durante o volume de filtração a porcentagem de remoção durante todo o volume de filtração ficou entre 71,30 à 79,17%, não havendo alterações significativas de remoção. Provavelmente a remoção dos íons de ferro esta ligada com a impregnação de metais no

adsorvente, analisando que o mesmo adsorvente sem impregnação de íons metálicos não foi eficiente na remoção de ferro.

A Tabela 13 apresenta a porcentagem de eficiência de remoção do ferro utilizando CB e CB_{Ag 0,08%} respectivamente.

Tabela 13- Remoção de ferro utilizando CB, CB Ag 0,08%.

Volume (L)	Água padronizada antes da filtração (mg/L)	Água após a filtração (mg/L)	Porcentagem de remoção (%) CB	Água após a filtração (mg/L)	Porcentagem de remoção (%) CB _{Ag 0,08%}	VMP (mg/L) Portaria 2914/2011
10	0,63±0,044	0,278±0,047	56,11	0,383±0,005	39,82	0,3
20	0,63±0,035	0,293±0,020	53,52	0,326±0,041	48,07	
30	0,63±0,038	0,300±0,017	51,58	0,340±0,00	45,47	
40	0,63±0,011	0,290±0,113	54,01	0,344±0,01	48,22	
50	0,63±0,037	0,301±0,000	52,19	0,351±0,00	45,84	

Verificou que os módulos gravitacionais com amostras de carvão ativado babaçu (CB) obtiveram resultados em conformidade com a portaria, em todos os pontos de coleta da água após filtração, obtiveram valores inferiores e igual a 0,3 mg/L, porém os resultados se aproximaram aos valores estipulados pela portaria, verifica – se assim que apesar dos resultados desse adsorvente estar em conformidade com a portaria, o CB para uso comercial não seria eficaz para esse nível de contaminação, pois o volume a ser filtrado (uso doméstico) seria maior que o volume analisado, observando que ele manteve um perfil decrescente para remoção, ou seja, aumentando a concentração de ferro conforme volume de filtração. Provavelmente nos próximos 10 litros de filtração esse valor excederia a 0,3 mg/L.

Esse adsorvente talvez fosse eficaz para uma concentração inferior de íons metálicos de ferro, de acordo com a teoria da eficiência da remoção, quanto maior for à quantidade de íons metálicos presente na solução aquosa, mas rapidamente o adsorvente terá seus poros preenchidos por esses íons.

Os módulos gravitacionais com amostras de carvão babaçu modificados com íons de prata não obtiveram resultados eficientes na remoção do ferro, analisando que todos os pontos de coleta da água após filtração, obtiveram valores superiores a 0,3 mg/L, valor máximo permitido pela portaria 2914 de 2011 para água de abastecimento. Verificou-se que o maior valor foi de 0,383 mg/L e o menor de 0,326 mg/L.

Na figura 13 a seguir verificamos a eficiência de remoção de ferro, e o comportamento dessa remoção, entre os 4 adsorventes utilizados (CA, CA_{Ag0,08%,Cu1%}, CB, CB_{Ag0,08%}).

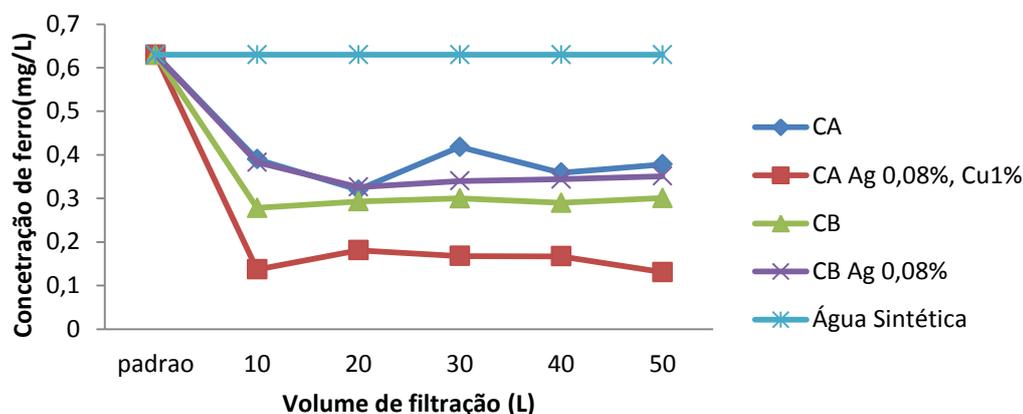


Figura 12- Concentração de remoção de ferro, comparando a eficiência de remoção dos adsorventes utilizados.

Analisando a Figura 13 verificou-se que o carvão coco de dendê impregnado com íons metálicos Ag 0,08% e Cu1% obteve eficiência maior de remoção em todos os pontos de volume de filtração, comparando-o com o carvão puro, sendo que este foi ineficiente para a remoção de ferro. Analisando a figura, observa-se que o carvão babaçu foi mais eficiente na remoção em todos os pontos de volume de filtração, comparando-o com o carvão babaçu impregnado com íons de prata. O CB Ag0,08% não obteve uma remoção satisfatória. Claramente é observado que o CA_{Ag0,08%, Cu1%}, teve melhor resultado de remoção de ferro que os demais adsorventes utilizados.

Podemos analisar que adsorventes mantiveram um perfil constante nesse volume de filtração, concluindo que os poros do carvão ativado não foram completamente preenchidos pelos íons contaminantes, ou seja, o carvão ativado não saturou nesse volume de filtração.

A Tabela 14 apresentam porcentagem de eficiência de remoção do zinco utilizando CB, CB_{Ag0,08%} respectivamente.

Tabela 14- Remoção de zinco utilizando CB, CB Ag 0,08%.

Volume (L)	Água padronizada antes da filtração (mg/L)	Água após a filtração (mg/L)	Porcentagem de remoção (%)	Água após a filtração (mg/L)	Porcentagem de remoção (%)	VMP (mg/L) Portaria 2914/2011
10	8,80 ± 0,47	0,37 ± 0,02	95,80	3,38± 1,87	61,20	5
20	8,80 ± 0,38	1,02 ± 0,55	88,47	5,52±0,09	37,56	
30	8,80 ± 0,40	3,65 ± 0,52	58,52	7,91±2,02	22,89	
40	8,80 ± 0,39	3,95 ± 0,70	55,18	7,44±0,01	15,97	
50	8,80 ± 0,18	4,70 ± 0,28	46,59	8,74±0,77	9,44	

De acordo com os resultados mostrados na tabela, em relação aos parâmetros estabelecidos pela portaria verificou que a utilização do carvão vegetal babaçu foi eficiente na remoção do zinco, sendo que todos os pontos analisados estavam de acordo com a portaria do ministério da saúde de 2914 de 2011, ou seja, inferiores a 5 mg/L. Observou-se que houve uma diminuição de porcentagem de remoção conforme volume de filtração, ou seja, aumento do valor da concentração do metal conforme volume de filtração. Obteve-se uma significativa diferença na porcentagem de remoção entre máxima de 95,80% e mínima de 46,59%.

Analisando os resultados verifica-se que CB Ag 0,08% mostrou-se ineficiente, em relação à remoção zinco, apresentado todos os valores estão acima da portaria.. A porcentagem de remoção teve uma variância significativa, entre 61,20% (10L) à 9,44% (50L), mostrando que este adsorvente teve seus sítios ativos preenchidos ou seja a saturação ocorreu de forma clara nesse 50 L de filtração.

A Tabela 15 apresentam porcentagem de eficiência de remoção de zinco utilizando CA, CA Ag0,08%, Cu1% respectivamente.

Tabela 15- Remoção de zinco utilizando CA e CA Ag0,08%, Cu1%.

Volume (L)	Água padronizada antes da filtração (mg/L)	Água após a filtração (mg/L)	Porcentagem de remoção (%) CA	Água após a filtração (mg/L)	Porcentagem de remoção (%) CA Ag0,08%, Cu1%	VMP (mg/L) Portaria 2914/2011
10	8,80 ± 0,25	3,35 ± 0,34	61,93	7,95± 0,05	9,66	5
20	8,80 ± 0,36	5,60 ± 0,53	36,31	8,45± 0,13	3,98	
30	8,80 ± 0,40	6,69 ± 0,40	24,04	8,05±0,890	8,52	
40	8,80 ± 0,60	7,33 ± 0,05	14,66	8,18±0,693	7,11	
50	8,80 ± 0,44	7,38 ± 0,32	16,14	7,80±0,679	11,36	

Os módulos de filtração gravitacionais com amostras de carvão coco de dendê não obtiveram resultados eficientes na remoção de zinco, analisando que apenas o primeiro ponto de 10L, obteve remoção significativa de zinco. Os demais pontos entre 20 à 50 L

obtiverem resultados insatisfatórios para remoção de zinco, ultrapassando o valor de 5mg/L estipulado pela portaria.

Analisando os resultados da remoção de zinco utilizando carvão coco de dendê modificado com íons metálicos observou que não houve resultados eficientes na remoção de zinco, analisando que todos os pontos de volume de filtração estavam acima dos valores estipulados na portaria.

Observa-se que o carvão babaçu obteve se mais eficiência de remoção em todos os pontos de volume de filtração, comparando-o com o carvão babaçu impregnado com íons de prata. Analisando o $CB_{Ag0,08\%}$ não obteve uma remoção satisfatória. Observa-se que ambos adsorventes não foram eficientes na remoção de zinco, sendo que o carvão de coco de dendê obteve resultados iniciais de volume de filtração, satisfatórios, porém houve uma diminuição na eficiência de remoção conforme verificado na figura 14 a seguir.

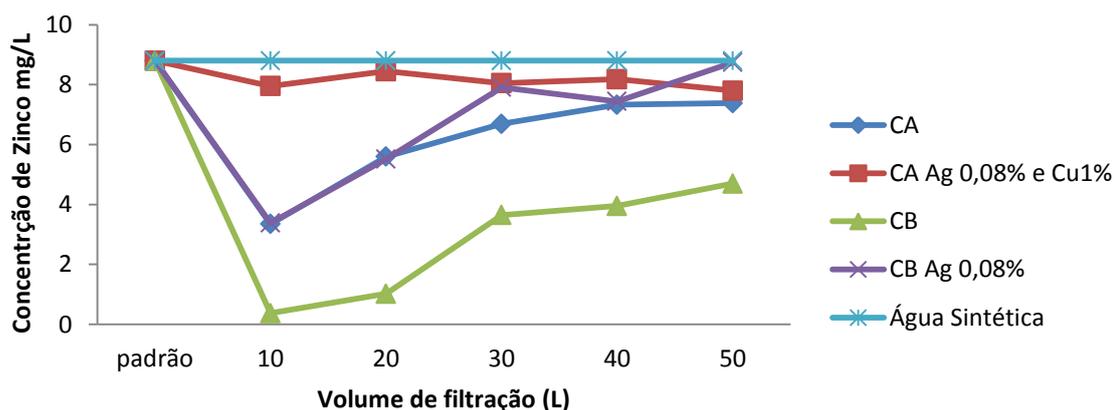


Figura 13 - Concentração de remoção de zinco, comparando a eficiência entre os adsorventes.

Na Figura 14 mostra claramente que os adsorventes, mantiveram o mesmo perfil. O perfil de saturação desse adsorvente pode ser observado em CA e $CB_{Ag0,08\%}$. Os adsorventes CA, $CB_{Ag0,08\%}$ saturaram nos primeiros 10L de volume de filtração. O adsorvente CB, mesmo não saturando em 50L de volume de filtração, manteve uma curva ascendente em relação a concentração do contaminante, mantendo o mesmo perfil que os demais adsorventes analisados.

5.5 Resultados Estatísticos de Remoção de Chumbo, Ferro e Zinco.

Na tabela 16 é apresentada uma análise estatística entre os filtros produzidos com as amostras puras, impregnadas com prata e prata e cobre.

Tabela 16- Resultados estatísticos para remoção de chumbo (%).

Volume	CA	CA Ag 0,08%, Cu1%	CB	CB Ag 0,08%
10	85,92 ^{aA}	100 ^{cB}	89,79 ^{aA}	100 ^{aB}
20	96,47 ^{cdA}	100 ^{cA}	98,78 ^{bcA}	99,84 ^{aA}
30	88,75 ^{abA}	90,74 ^{aAB}	94,14 ^{abB}	100 ^{aC}
40	92,08 ^{bcA}	95,49 ^{bB}	100 ^{cB}	100 ^{aB}
50	100 ^{dA}	95,58 ^{bA}	95,43 ^{bA}	99,88 ^{aA}

A,B,C avaliando volume de filtração (horizontal); a,b,c,d avaliando os tipos de adsorventes (vertical)

Verificou-se que existe diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) nas porcentagens de remoção chumbo, entre o volume de filtração e também entre os adsorventes utilizados, como pode ser observado na tabela.

Pode-se observar que para CA não houve diferença estatística em relação ao volume de filtração, porém ele obteve diferença estatística em relação aos tipos de adsorventes.

Pela análise estatística observou que os carvões mais eficientes na remoção foi CA Ag 0,08%, Cu 1% e CB Ag 0,08%, portanto os adsorventes impregnados com íons metálicos foram mais eficientes na remoção de chumbo que o adsorvente puro, ressaltando que todos foram eficientes. Todos obtiveram uma porcentagem alta na remoção de chumbo para esse volume de filtração e grau de contaminação.

Analisa-se, que a vida útil de filtros gravitacionais comerciais, poderá ser maior para adsorventes impregnados com íons metálicos, para possíveis águas residuais que estejam contaminadas com essa concentração de chumbo. Verificou que em todos os meios porosos analisados a capacidade de adsorção não atingiu o equilíbrio.

A Tabela 17 a seguir mostra o resultado estatístico em relação a remoção de zinco pelos módulos gravitacionais estudados.

Tabela 17- Resultados estatísticos para remoção de ferro (%).

Volume	CA	CA Ag 0,08%, Cu1%	CB	CB Ag 0,08%
10	36,97 ^A	78,32 ^B	56,11 ^A	39,83 ^A
20	48,44 ^A	71,30 ^B	54,70 ^A	48,07 ^A
30	31,40 ^A	73,43 ^B	51,59 ^A	45,47 ^A
40	42,99 ^A	73,53 ^B	40,01 ^A	48,22 ^A
50	35,22 ^A	79,17 ^B	52,19 ^A	45,05 ^A

A,B - análise estatística dos tipos de adsorventes.

Não houve diferença estatística significativa na remoção de ferro, ou seja, $p - \text{valor} \geq 0.05$, em relação ao volume filtrado. Havendo diferença estatística apenas na relação dos adsorventes utilizados, mostrando que: $(CA=CB=CB_{Ag\ 0,08\%}) \neq CA_{Ag\ 0,08\%,\ Cu\ 1\%}$.

Analisando que CA_{Ag0,08%,Cu1%} foi o melhor adsorvente para a remoção de ferro. Analisou-se anteriormente tabela 16 que CB, foi eficiente em relação à porcentagem, porém os valores mantiveram se próximos aos estipulados pela portaria.

A tabela 18 mostra a análise estatística entre os adsorventes utilizados e os volumes de filtração, na remoção de zinco.

Tabela 18- Resultado estatístico para remoção de zinco (%).

Volume	CA	CA Ag 0,08%, Cu1%	CB	CB Ag 0,08%
10	61,96 ^{bb}	9,66 ^{aA}	95,80 ^{bc}	61,20 ^{cb}
20	36,31 ^{ab}	3,98 ^{aA}	88,47 ^{bc}	37,56 ^{bb}
30	14,66 ^{aA}	8,52 ^{aA}	58,52 ^{ab}	22,90 ^{abA}
40	24,19 ^{aA}	7,11 ^{aA}	55,18 ^{ab}	15,97 ^{abA}
50	16,14 ^{aA}	11,36 ^{aA}	46,59 ^{ab}	9,44 ^{aA}

a e b avaliando volume de filtração; A,B, C avaliando os tipos de adsorventes.

Aplicando a análise estatística entre os filtros produzidos com as amostras puras, impregnadas com prata e prata e cobre, verificou-se que existe diferença estatística, no volume de filtração e entre os adsorventes utilizados, ou seja, $p < 0,05$.

Pela análise estatística observou que os carvões mais eficientes para remoção de zinco foi CB. Os adsorventes impregnados com íons metálicos não foram considerados eficientes na remoção de zinco. O adsorvente CA Ag 0,08%, Cu1%, saturou em 10 L, verificando que não ocorreu mais remoção significativa. Podemos concluir que esse carvão atingiu o equilíbrio (carvão exaustado ou saturado). Para CB_{Ag0,08%} a saturação aconteceu nos 50 L, ou seja esse adsorvente perdeu sua capacidade de adsorção desse contaminante.

A Tabela 19 a seguir mostra quais adsorventes foram eficientes para o volume de filtração utilizado.

Tabela 19- Resumo da eficiência dos adsorventes utilizados para: zinco, ferro e chumbo.

Adsorventes	Chumbo	Zinco	Ferro
CA	Eficiente	Não eficiente	Não eficiente
CA _{Ag 0.08%, Cu 1%}	Eficiente	Não eficiente	Eficiente
CB	Eficiente	Eficiente	Eficiente
CB _{Ag 0.08%}	Eficiente	Não eficiente	Não eficiente

Se compararmos a eletronegatividade dos metais estudados conforme escala Pauling Pb>Fe>Zn (2.33,1.83,1.65 respectivamente) com a interação dos íons metálicos impregnados Ag>Cu (1.93,1.90). Analisamos que para chumbo não houve interferência de

remoção por eletronegatividade, considerando que o chumbo é mais eletronegativo que Ag^{2+} e Cu^{2+} . Para ferro, houve interferência podendo ser relacionado sua inferior eletronegatividade comparando com a prata e cobre íons metálicos impregnados no adsorvente. Já o zinco tem o menor valor na escala de Pauling que os demais elementos analisados, e impregnados nos adsorventes, fator este que pode ter influenciado na baixa remoção de zinco, utilizando os carvões impregnados. Avaliou-se que para zinco nenhum dos adsorventes impregnados com íons metálicos foram eficientes para a remoção. Concluindo que a ordem de Pauling podem ter influenciado o processo de remoção desse contaminante.

SALAM, Al-ZHRAIN, KOSAS; (2012), constatou que o valor do raio iônico do metal pode interferir na adsorção e remoção devido a competição de metais, quanto menor o raio iônico é mais fácil para um íon de metal penetrar através da camada limite e adsorver sobre a superfície do carvão ativado. Analisando os raios iônicos dos metais contaminantes $\text{Pb}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$, (1,33,0,76,0,74 respectivamente) verificou que apesar de Pb (II) tem o maior raio iônico (1,33 Å), ele apresentou maior adsorção que Fe (II) e Zn (II), que têm menor raio iônico (0,76 Å e 0,74 Å, respectivamente). Verificando que os resultados obtidos não concordaram com a teoria de raio iônico dos autores, tal fator pode ter ocorrido devido aos tamanhos de poros do adsorvente e concentração de contaminantes.

Os resultados da baixa remoção de zinco utilizando carvões impregnados com cobre pode ser explicada, analisando que Cu^{2+} tem uma alta estabilidade para a ligação de carvão ativado, maior que zinco, podendo dizer que o aumento de ligações de cobre reduz o número de local disponível para supostas ligações de zinco, ou seja não há sítios ativos suficientes para absorver o contaminante, pois já estão preenchidos por Cu^{2+} .

Com relação à concentração de metal pesado presente na solução, Lavarda (2010) relatou que a eficiência da remoção do íon pelo adsorvente é reduzido com o aumento da presença de íons metálicos, uma vez que, utilizando a mesma quantidade de massa de adsorvente, os sítios ativos ficam saturados mais rapidamente do que em concentrações menores, tal fator pode ter influenciado na remoção dos metais pesados. Analisando as concentrações iniciais tínhamos $\text{Zn} > \text{Fe} > \text{Pb}$ (8.80, 0.63, 0.08 mg/L respectivamente), observamos que a maior concentração inicial era de zinco, que apresentou menor eficiência de remoção, a maior eficiência de remoção, foi para chumbo no qual a concentração de íons metálicos eram inferiores que os demais contaminantes. A ordem de eficiência na remoção coincidiu com os dados obtidos por Lavarda (2010).

Com isso analisou –se, que vários fatores podem ter influenciado para os resultados obtidos, como:

Competividade entre metais: (Zinco e Cobre) cobre tem uma alta estabilidade para ligação do carvão ativado > zinco; Tamanho de poros: microporos, mesoporos e macroporos; Eletronegatividade: Pb>Fe>Zn (2.33,1.83,1.65 respectivamente) e Ag>Cu (1.93,1.90) SALAM *et al.* (2012); Polaridade da carga de superfície oposta a do adsorbato (AHMEDNA *et al.*, 2004); Concentração de metais: que a eficiência da remoção do íon pelo adsorvente se reduz com o aumento da presença de íons metálicos por Lavarda (2010). Íons de chumbo pode formar complexos estáveis com determinados biomoléculas com tamanho de cerca de 80-350 nm de diâmetro e o aumento da presença de íons metálicos por Lavarda (2010).

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1 Conclusões

Pela análise texturais realizadas constatou que o carvão coco de dendê tem características predominantes de microporosidade e babaçu características de predominância de mesoporosidade. Analisou algumas modificações no volume, área superficial e no tamanho dos poros. A concentração do metal e o tratamento térmico provavelmente influenciaram nesta modificação textural.

Através das análises de difração de raios X, observou nas amostras impregnadas com íons prata, a presença de prata na forma metálica para o carvão coco de dendê modificando assim sua estrutura basal o mesmo não ocorreu com carvão de babaçu, onde pode se observar apenas picos de óxido de silício.

Em todos os filtros produzidos com os quatro adsorventes utilizados (CA, CA_{Ag0,08%}, Cu1%, CB, CB_{Ag0,08%}), os resultados obtidos das análises de redução de cloro livre, cor, pH, turbidez estavam em conformidade com o padrão de aceitação para consumo humano, de acordo com a Portaria 2914/2011 e também de acordo com o limite máximo recomendado pela norma que regulamenta os filtros domésticos gravitacionais ABNT NBR 15176.

Analisando a remoção de chumbo conclui-se que ambos o carvão microporoso e mesoporoso, ou seja os quatro adsorventes utilizados foram eficientes na remoção, não havendo diferença estática significativa entre eles. Para a remoção de ferro o carvão com características microporosa impregnado com íons metálicos foi mais eficiente na remoção desse metal que os demais adsorventes.

Conclui-se que para zinco o carvão mesoporoso sem impregnação de íons metálicos foi mais eficiente na remoção, sendo que os valores obtidos estavam de acordo com a portaria 2914 do MS de 2011.

6.2 Sugestões

Sugestões para trabalhos futuros:

Preparação dos meios filtrantes utilizando as misturas de adsorventes para a remoção de metais (coco de dendê e babaçu);

Mistura em solução aquosa com os metais pesados;

Tratamento e/ou recuperação dos meios porosos após saturação;

Abertura dos filtros para análise textural e estrutural dos adsorventes após saturação;

Impregnação de diferentes íons metálicos e em porcentagens diferentes das utilizadas nessa pesquisa e;

Pesquisa para remoção de outros metais pesados com os adsorventes preparados.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDELWAHAB, O.; AMIN, K. N.; EL-ASHTOUKHY, Z. E-S. Removal of zinc ions from aqueous solution using a cation exchange resin. **Chemical Engineering Research and Design**, n. 91, p. 165-73, 2013.

AHMEDNA, M.; MARSHALL, E. W.; HUSSEINY, A. A.; RAO, M. R.; GOKTEPE, I. The use of nutshell carbons in drinking water filters for removal of trace metals. **Water Research**, n. 38, p. 1062-1068, 2004.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water wastewater**. 21. ed. Washington: APHA, 2005.

AMERICAN WATER WORK ASSOCIATION – AWWA (2002). **Calidad y tratamiento del Agua. Manual de Suministros de Agua Comunitarias**. 5ª ed. Mc Graw Hill. 1231 p.

AMIRI, O.; HOSSEINPOUR-MASHKANI, S. M.; RAD, M. M.; ABDVALI, R. F. Sonochemical synthesis and characterization of CdS/ZnS core-shell nanoparticles and application in removal of heavy metals from aqueous solution. **Superlattices and Microstructures** n.66, p.67-75, 2014.

ARAKAWA, F. S. **Módulos de filtração gravitacional com carvão ativado impregnado com íons metálicos para obtenção de água destinada ao consumo humano**. 2011. 126p. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Maringá, Maringá.

ABNT - NBR 16098 **Aparelho para melhoria da qualidade da água para consumo humano – Requisitos e métodos de ensaio**. p. 34, 2012.

APHA (American Public Health Association); AWWA (American Water Works Association); WEF (Water Environment Federation). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21ª Ed. Washington – DC, 2003.

ATANASSOVA, I. Adsorption and desorption of Cu at high equilibrium concentration by soil and clay samples from Bulgaria. **Environmental Pollution** n.87, p.17-21, 1995.

AYGÜN, Y. S.; DUMAN, I. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, n.66, p. 189-195, 2003.

BELILES R, P. The metals. In: Clayton GD, Clayton FE, editors. Patty's industrial hygiene and toxicology. **New York: Wiley**; 1994. p. 2065–87.

BERNARDO, M. ; MENDES, S.; LAPA, N.; GONÇALVES, M.; MENDES, B.; PINTO, F.; LOPES, H.; FONSECA, I. Removal of lead (Pb^{2+}) from aqueous medium by using chars from co-pyrolysis. **Journal of colloid and Interface Science**, n.409, p. 158-65, 2013.

BERTAGNOLLI, S. M M.; LIMBERGER, J. B.; TRAESEL, A.; TAVARES, G. **Abastecimento de água da zona rural da região centro do estado do Rio Grande do Sul**. XVIII Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos. Agosto 5-8, Porto Alegre, Brasil, 2002

BRASIL. PORTARIA n.º 2914, DE 12 DE DEZEMBRO de 2011, do Ministério da Saúde.

BORDOLOI, S.; NATH,K, S., GOGOI, S.; DUTTA, K, R. Arsenic and iron removal from groundwater by oxidation – coagulation at optimized pH: Laboratory and field studies. **Journal of Hazardous Materials**, n.260, p. 618 -626, 2013.

CLAUDINO, A. **Preparação de Carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. Florianópolis, 2003. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina,.

CHATURVEDI, S.; DAVE, N, P. Removal of iron for safe drinking water. **Desalination** n.303, p. 1-11, 2012.

CHIBA, W. A. C., PASSERINI, M. D., TUNDISI, J.G. Metal contamination in benthic Macro invertebrates in a sub-basin in the southeast of Brazil. **Brazilian Journal of Biology**, v.71, n.2, p.391-399, 2011.

CHOI, S, J.; KOH, I.; LEE, J, H.; KIM, H, W.; SONG, J. Effects of excess dietary iron and fat on glucose and lipid metabolism. **Journal of Nutritional Biochemistry**, n. 24, p. 1634-1644, 2013.

CRITTENDEN, J, C.; TRUSSELL, R. R.; HAND, D, W.; HOWE,K J.; TCHOBANOGLOUS, G. **MWH's Water Treatment: Principles and Design**. 3rd ed. John Wiley & Sons, Inc. 2012.

DE ZUANE, J. **Handbook of Drinking Water Quality**. 2nd ed. International Thomson Publishing Company. USA. 575p, 1996.

DI BERNADO L.; PAZ, L.P.S. **Seleção de Tecnologias de Tratamento de Águas**. São Carlos: Editora LDIBE LTDA, 878P.,2008.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**, Porto, Portugal, Fundação Calouste Gulbenkian & Ca., Ltda, p.54-58; 70-75, 1989.

GAO, Z.; BANDOSZ, J. T.; ZHAO, Z.; HAN, M.; QIU, J. Investigation of factors affecting adsorption of transition metals on oxidized carbon nanotubes. **Journal of Hazardous Materials**, n.167, p. 357-365, 2009.

GAUDEN, P. A.; SZMECHTIG-GAUDEN, E.; RYCHLICKI, G.; DUBER, S.; GARBACZ, J. K.; BUCZKOWSKI, R. Changes of the porous structure of activated carbons applied in a filter bed pilot operation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 295, p.327-347, 2006.

GOLIN, D. M. **Remoção de chumbo de meios líquidos através de adsorção utilizando carvão ativado de origem vegetal de resíduos Vegetais**. Curitiba: UFPR, 2007 Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná.

GOYER R,A. Toxic effects of metals. In: Klassen CD, Amdur MO, Doull J, editors. **Toxicology**. New York: Macmillan Co; 1986. p. 582–635.

HAJDU, I.; BODNÁR. M.; CSIKÓS, Z.; WEI, S.; DARÓCZI, L.; KOVÁCS, B.; GYORI, Z.; TAMÁS, J.; BORBÉLY, J. Combined nano-membrane technology for removal of lead ions. **Journal of Membrane Science** n. 409-410, p. 44-53, 2012.

HU, J.; MA, Y.; ZHANG, L.; GAN, F.; HO, Y. A historical review and bibliometric analysis of research on lead in drinking water field from 1991 to 2007. **Science of the Total Environment**, n. 408, p. 1738 -1744, 2010.

HU, X.; LEI, L.; CHU, H. P.; YUE, P. L. Copper/activated carbon as catalyst for organic wastewater treatment, **Carbon**, v.37, p.631-637, 1999.

IUPAC **International Union of Pure and Applied Chemistry**. Disponível em www.iupac.org. Acesso em 15 de janeiro de 2014.

JAGUARIBE, E. F.; MEDEIROS, L. L.; BARRETO, M. C. S.; ARAÚJO, L. P. The performance of activated carbons from sugarcane bagasse, babassu, and coconut shells in removing residual chlorine. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 22, p. 41- 47, 2005.

KUMAR, V. S.; NAGARAJA, B. M.; SHASHIKALA, V.; PADMASRI, A. H.; MADHAVENDRA, S. S.; RAJU, B. D.; RAO, K. S. R. Highly efficient Ag/C catalyst prepared by electro-chemical deposition method in controlling microorganisms in water. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 223, p. 313–319. 2004.

LANPHEAR BP, DIETRICH K, AUINGER P, COX C. Cognitive deficits associated with blood lead concentrations $\geq 10 \mu\text{g/dL}$ in US children and adolescents. **Public Health Rep**, 115(6):521–9, 2000.

LÁSZLÓ, K., Adsorption from aqueous phenol and aniline solutions on activated carbons with different surface chemistry, **Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects**, 265: 32, 2005.

LAVARDA, F. L. **Estudo do Potencial de Biossorção dos Íons Cd (II), Cu (II) e Zn(II) pela Macrófita *Eichhornia crassipes***. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). UNIOESTE. Toledo/PR. 2010.

LIU, Y.; YAN, J.; YUAN, D.; LI, Q.; WU, X. The study of lead removal from aqueous solution using an electro-chemical method with a stainless steel net electrode coated with single wall carbon nanotubes. **Chemical Engineering Journal** 218 (2013) 81-88.

MACHADO, O.M.L. Estudo da regeneração com NaOH em carvão ativado saturado utilizado no tratamento de efluentes de refinaria de petróleo. **Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia Ambiental**, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2012.

Maran, B.M. *Química: um curso Universitário*. 4^a ed, São Paulo: Ed. Blucher, (2000).

MIOTTO, D.M.M.; MACHADO, N.R.C.F.; LIMA S.M.; PEREIRA, N.C.; PRADO FILHO, B.D.; ABREU FILHO, B.A. **Estudo da eficiência de filtros de carvão ativo impregnados com prata**. In: XVII Simpósio Ibero-Americano de Catálise, Porto, Portugal, 2000.

MIYATA, T.; ENDO, A.; OHMORI, T.; AKIYA, T.; NAKAINA, M., **Evaluation of pore size distribution in boundary region of micropore and mesopore using gas adsorption method**. Journal of colloid and interface science, v.262, p.116-125, 2003.

MONSER, L.; ADHOUM, N. **Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from wastewater**, Separation and Purification Technology, v. 26, p. 137–146, 2002.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL, **Subcommittee on Zinc, "Zinc"**, University Park Press, Baltimore, 1979 apud BERTHOLF, R.L. Zinc. In: Handbook on **Toxicity of Inorganics Compounds**, ed. Sella, H.G. & Sigel, H., Marcel Dekker, cap. 71, p. 788-796, 1988

NATURALTEC. TRATAMENTO DE ÁGUA. **Filtração/Carvão Ativado/Carbonat**. Disponível em <<http://www.naturaltec.com.br/Carvao-Ativado.html>>. Acesso em: Jan, 2013.

NEMADE,D.P.;KADAM,M,A.;SHANKAR,S,H. **Removal of iron, arsenic and coliform bacteria from water by novel constructed soil filter system**. Ecological Engineering 35 (2009) 1152-1157.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DE SAÚDE – OMS (1996). **Guidelines for Drinking-water Quality. Health Criteria and Other Supporting Information**. Volume 2. Geneva, SW.pp.9473.

PATEL,P, K.; TANK. K. S.; PATEL, M, K.;PATEL, P. Removal of cadmium and zinc ions from aqueous solution by using two types os husks. **APCBEE Procedia** 5, (2013) 141-144.

QUANTACHROME INSTRUMENTS, User Manual, Nova series windows-based operating and data analysis software. **Nova win**, 2002.

RICHTER, C. A.; AZEVEDO NETTO, J. M. **Tratamento de água–Tecnologia atualizada**. 2ª ed., São Paulo, Brasil, Editora Edgard Blucher Ltda., p.24-30, 37-38, 1998.

SALAM,A,M.;AL-ZHRANI,G.;KOSA,A,S. **Simultaneous removal of copper (II), lead (II), zinc (II) and cadmium(II) from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes.** *Comptes Rendus Chimie* 15 (2012) 398-408.

SANTOS, S.R. **Tratamento Da Água: Monitoramento Das Características De Qualidade Da Água Potável**, Dissertação de Mestrado, Departamento de Construção Civil e Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007

SAWYER, C.N., MCCARTY, P.L., PARKIN, G.F. **Chemistry for Environmental Engineering and Science**, 5th ed. Mc-Graw Hill, Boston 2003. 2003

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. **Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto activated carbon prepared from coconut shell.** *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 279. Elsevier, 2004.

SCIPIONE INTERATIVA. **Hiper tabela periódica.** Software. Editora Scipione Ltda

SHEK, T. H., MA, A., LEE, V. K. C., MCKAY, G. Kinetics of zinc ions removal from effluents using exchange resin. **Chem. Eng. J.** 146, 63–70, 2009.

SZABÓ, Z. G.; KALLÓ, D. *Contact Catalysis*, v. 2, Amsterdam, The Netherlands, **Elsevier Scientific Publishing Company**, Amsterdam, p. 47-51, 53-54, 1976.

TANG, Y.;CHEN, L.; WEI, X.,YAO, Q.; LI, T. Removal of lead ions from aqueous solution by the dried aquatic plant, *Lemma perpusilla* torr. **Journal of Hazardous Materials** 244 (2013) 603-612.

TOMINAGA, M. Y.; MÍDIO, A. F. Exposição humana a trihalometanos presentes em água tratada, **Jornal de Saúde Pública**, v. 33, p.413-421, 1999.

ZHANG, S.; FU, R.; WU, D.; XU, W.; YE, Q.; CHEN, Z. Preparation and characterization of antibacterial silver-dispersed activated carbon aerogels. **Carbon**, v.42, p.3209–3216, 2004

WHO **Guidelines for Drinking-water Quality, Recommendations**, 4th ed., World Health Organization, Geneva, 2011.

YIN, C. Y.; AROUA, M. K.; DAUD, W. M. A. W. Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. **Separation and Purification Technology**, v.52, p.403-415, 2007.