



Universidade Federal do Rio de Janeiro  
Escola Politécnica & Escola de Química  
Programa de Engenharia Ambiental

**Adriana Loeser dos Santos Barbosa**

AVALIAÇÃO DE UM SISTEMA DE COLUNAS DE LEITO FIXO  
UTILIZANDO XISTO RETORTADO E PÓ DA CASCA DO COCO PARA  
A REMOÇÃO DE ARSÊNIO, ÓLEOS E GRAXAS DE UM EFLUENTE  
REAL.

Rio de Janeiro

2011



UFRJ

Adriana Loeser dos Santos Barbosa

**AVALIAÇÃO DE UM SISTEMA DE COLUNAS DE LEITO FIXO  
UTILIZANDO XISTO RETORTADO E PÓ DA CASCA DO COCO PARA  
A REMOÇÃO DE ARSÊNIO, ÓLEOS E GRAXAS DE UM EFLUENTE  
REAL.**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica & Escola de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientadoras: Selma Gomes Ferreira Leite  
Cláudia Duarte da Cunha

Rio de Janeiro

2011

Barbosa, Adriana

Avaliação de um sistema de colunas de leito fixo utilizando xisto retornado e pó da casca de coco para remoção de óleos e graxas e arsênio de efluente industrial / Adriana Loeser dos Santos Barbosa - 2011.

96f .: il

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica e Escola de Química, Programa de engenharia Ambiental, Rio de Janeiro, 2011.

Orientadoras: Selma Gomes Ferreira Leite e Cláudia Duarte da Cunha

1. Sorção . 2. Xisto retornado. 3. Pó da casca do coco. 4. Arsênio I. Leite, Selma. II. Cunha, Cláudia. III. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola Politécnica e Escola de Química. IV. Título.



UFRJ

AVALIAÇÃO DE UM SISTEMA DE COLUNAS DE LEITO FIXO UTILIZANDO XISTO  
RETORTADO E PÓ DA CASCA DO COCO PARA A REMOÇÃO DE ARSÊNIO,  
ÓLEOS E GRAXAS DE UM EFLUENTE REAL.

Adriana Loeser dos Santos Barbosa

Orientadores: Selma Gomes Ferreira Leite  
Cláudia Duarte da Cunha

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de  
Engenharia Ambiental, Escola Politécnica & Escola de  
Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como  
parte dos requisitos necessários à obtenção do título de  
Mestre em Engenharia Ambiental.

Aprovada pela banca:

Presidente, Cláudia Duarte da Cunha, D.Sc., UFRJ

Prof. Antônio Carlos Augusto da Costa, D.Sc., UERJ

Andrea Camardella de Lima Rizzo, D.Sc., CETEM

Profa. Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc., UFRJ

Rio de Janeiro

2011

"Nunca o homem inventará nada mais simples nem mais belo do que uma manifestação da natureza. Dada a causa, a natureza produz o efeito no modo mais breve em que pode ser produzido."  
Leonardo da Vinci

## AGRADECIMENTOS

À Deus, por permitir que eu chegasse onde estou e por me dar forças para suplantar as dificuldades;

À Selma Gomes Ferreira Leite, pela sugestão do projeto, pela orientação e confiança;

À Cláudia Duarte da Cunha, pela orientação, por toda paciência e pelo incentivo;

Aos meus pais que me incentivaram a continuar os estudos apesar das dificuldades, especialmente à minha mãe, que me ensinou a lutar pelos meus objetivos;

Aos meus irmãos por me apoiarem e “aturarem” em meus momentos de irritabilidade;

A todos os meus amigos, por entenderem as minhas ausências, especialmente àqueles que contribuíram para a realização dos experimentos: David Rocha, Verônica Araújo, Carin Caputo e Thiago Loeser.

Aos colegas do laboratório 113, pela boa convivência e atenção, especialmente a Elisabete, Manuela, Felipe, Thiago Coelho e Tom;

Aos colegas de trabalho do IMPPG, especialmente à Sheila, Cleide, Ana Maria e Agnes, pelo apoio, incentivo e colaboração durante esta fase de minha vida;

Aos técnicos do DEB/ EQ, especialmente ao Sr. “Paulinho”, pela ajuda nos preparativos para os ensaios e na conservação das amostras;

Aos técnicos do DPI/ EQ, pelo auxílio no manuseio do equipamento para a preparação dos materiais sorventes, especialmente à Aline;

Ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCT), por ceder o pó da casca do coco verde obtido da EMBRAPA;

Ao Dr. Fernando Oliveira, pelo apoio e colaboração para a continuidade do estudo;

À todos aqueles que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

## RESUMO

BARBOSA, Adriana. Avaliação de um sistema de colunas de leito fixo utilizando xisto retortado e pó da casca de coco para remoção de óleos e graxas e arsênio de efluente industrial. Rio de Janeiro, 2011. Dissertação (Mestrado em engenharia ambiental) - Escola Politécnica e Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

Os processos de sorção utilizando materiais sorventes alternativos podem ser uma solução técnica de baixo custo para tratamentos de efluentes contaminados especialmente por hidrocarbonetos e metais. O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência do xisto retortado e do pó da casca do coco verde na remoção de arsênio (As) e óleos e graxas (O&G) de efluente real, em um sistema de sorção contínuo utilizando coluna de leito fixo em escala de bancada, além de verificar os efeitos da adição de uma segunda coluna na redução do tempo de operação do sistema. Nos melhores resultados, o sistema contendo xisto retortado removeu aproximadamente 70% de O&G ( $C_0=52\text{mg/L}$ ), e quase 100% ( $C_0=50,80\text{mg/L}$ ) de As. Além disto, tratou mais de 7L de efluente em 9h de operação. A adição da segunda coluna possibilitou um aumento no tempo de serviço do sistema para o As (5h no primeiro ensaio e 3h no segundo). Este resíduo foi ainda mais eficiente em sorver o As que o O&G. O sistema com o pó do coco obteve bons resultados para a remoção de O&G, pois não atingiu o ponto de ruptura (20mg/L) ou o esgotamento em 9h de operação, removeu aproximadamente 80% ( $C_0=61\text{mg/L}$ ) de O&G em ambas as colunas e tratou 7L de solução. Contudo, foi ineficiente para a remoção de As, contrariando as expectativas iniciais. Considerando as vantagens e as deficiências de cada resíduo utilizado como material sorvente, a associação dos dois tipos apresenta potencial para a remoção de óleos e metais de efluentes multicontaminados.

Palavras-chave: Sorção. Xisto retortado. Pó da casca do coco. Arsênio. Óleo.

## ABSTRACT

BARBOSA, Adriana. Avaliação de um sistema de colunas de leito fixo utilizando xisto retornado e pó da casca de coco para remoção de óleos e graxas e arsênio de efluente industrial. Rio de Janeiro, 2011. Dissertação (Mestrado em engenharia ambiental) - Escola Politécnica e Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

The processes of sorption using alternative sorbent materials can be a low-cost technique solution for treatment of wastewater especially contaminated by hydrocarbons and metals. The aim of this study was to evaluate the efficiency of retorted shale and green coconut husk powder to remove arsenic (As) and oil and grease (O&G) from a real effluent, using continuous sorption system with fixed-bed column, in laboratory scale experiment. Besides, the present work also aims to investigate the effects of adding a second column in reducing the system service time. The system containing retorted shale removed about 70% of O&G ( $C_0=52\text{mg/L}$ ), almost 100% ( $C_0= 50.80\text{mg/L}$ ) of As. Besides, it treated more than 7L of effluent at 9 operation hours in the best results. The addition of the second column allowed an increase in the system service time for As (5h in the first experiment and 3h in the second experiment). This residue was more efficient to sorb As than to sorb O&G. The system with coconut husk powder obtained good results for the O&G removal, because it did not reach the breakthrough point (20 mg / L) or exhaustion in 9 operation hour, removed about 80% ( $C_0=61\text{mg/L}$ ) of O&G in both columns and also treated 7L of solution. However, this system was ineffective for the As removal, contrary to initial expectations. In regard the advantages and disadvantages of each residue used as sorbent material, the association of these two types of sorbents shows potential to oils and metals removal of multicontaminated effluents.

Keywords: Sorption. Retorted shale. Coconut husk powder. Arsenic. Oil.



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Efeitos da intoxicação por arsênio: a) hiperqueratose, b) “Blackfoot disease” .....	<b>27</b>
<b>Figura 2:</b> Curva de ruptura (breakthrough) típica para o processo de sorção em leito fixo, mostrando o movimento da zona de transferência de massa. ZTM = Zona de transferência de massa. Fonte: FERREIRA,1998. Adaptado de METCALF, 1991.....	<b>35</b>
<b>Figura 3:</b> As maiores reservas mundiais de rochas oleíferas.....	<b>39</b>
<b>Figura 4:</b> Microscopia eletrônica de varredura do xisto retortado. Fonte Pimentel <i>et al</i> , 2006.....	<b>42</b>
<b>Figura 5:</b> Diferentes partes do coco. O Epicarpo e o tegumento não foram indicados por setas. Fonte: Pino, 2005 .....	<b>43</b>
<b>Figura 6:</b> Desenho esquemático do sistema contínuo contendo duas colunas de leito fixo. 1- Reservatório com o afluente (efluente real); 2- Solução contendo As e óleo (efluente real); 3- Bomba peristáltica; 4, 7- Colunas de vidro contendo xisto retortado ou pó da casca do coco verde como leito sortivo e areia como suporte; 5, 8- Solução tratada; 6- válvula para retirada de amostra; 9- Reservatório com o percolado.....	<b>52</b>
<b>Figura 7:</b> Sistema de colunas de leito fixo recheadas com xisto retortado. a) Detalhe do recheio dentro da coluna; b) sistema em funcionamento.....	<b>52</b>
<b>Figura 8:</b> Sistema de colunas de leito fixo recheadas com xisto pó da casca do coco verde. a) Detalhe do recheio dentro da coluna; b) sistema em funcionamento.....	<b>53</b>
<b>Figura 9:</b> Bombas peristálticas: a) MASTERFLEX®; b) MILAN® .....	<b>53</b>
<b>Figura 10:</b> Gráfico da concentração de óleos e graxas em sistema contínuo com duas colunas em série, utilizando xisto retortado como material sorvente. Primeiro ensaio. Limite de detecção do método = 1,0 mg/L. Limite de quantificação do método = 3,0 mg/L. $C_0 = 12,4$ mg/L.....	<b>59</b>
<b>Figura 11:</b> Efluente do sistema de sorção com o xisto retortado. À esquerda, o efluente bruto (afluente do sistema); ao centro, solução após percolação pela primeira coluna (após 2h de operação).; à direita, efluente após percolação pela segunda coluna (após 2h de operação).....	<b>60</b>
<b>Figura 12:</b> Curva de ruptura de arsênio pela sorção em sistema contínuo com duas colunas em série, utilizando xisto retortado como material sorvente. Primeiro ensaio. Limite de detecção do método = 0,002 mg/L. Limite de quantificação do método = 0,005 mg/L. $C_0 = 52,45$ mg/L .....	<b>61</b>
<b>Figura 13:</b> Gráfico da concentração de óleos e graxas em sistema contínuo com duas colunas em série, utilizando xisto retortado como material	

sorvente. Segundo ensaio. Limite de detecção do método = 1,0 mg/L . Limite de quantificação do método = 3,0 mg/L.  $C_0 = 52$  mg/L.....64

**Figura 14:** Curva de ruptura de arsênio em sistema contínuo com duas colunas em série, utilizando xisto retortado como material sorvente. Segundo ensaio. Limite de detecção do método = 0,002 mg/L. Limite de quantificação do método = 0,005 mg/L.  $C_0 = 50,80$  mg/L.....67

**Figura 15:** Efluente do sistema de sorção com o pó da casca de coco: a) Solução inicial (efluente bruto a ser tratado); b) solução após percolação pela primeira coluna (após 2h de operação); c) efluente após percolação pela segunda coluna (após 2h de operação). .....70

**Figura 16:** Gráfico da concentração de óleos e graxas em sistema contínuo com duas colunas em série, utilizando pó da casca do coco verde como material sorvente. Limite de detecção do método = 1,0 mg/L. Limite de quantificação do método = 3,0 mg/L.  $C_0 = 61$  mg/L .....72

**Figura 17:** Curva de ruptura de arsênio pela sorção em sistema contínuo com duas colunas em série, utilizando pó da casca do coco verde como material sorvente. Segundo ensaio. Limite de detecção do método = 0,002 mg/L. Limite de quantificação do método = 0,005 mg/L.  $C_0 = 46,88$  mg/L .....75

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Composição química da casca do coco verde produzido no Estado do Ceará. M.O.= Matéria orgânica. Fonte: ROSA <i>et al</i> (2001a).....	44
<b>Tabela 2:</b> Caracterização básica do efluente real utilizado.....	57
<b>Tabela 3:</b> Propriedades das colunas de leito fixo utilizando xisto retornado como material sorvente. Primeira corrida.....	58
<b>Tabela 4:</b> Concentração final de óleos e graxas em um efluente proveniente da Indústria de minério de Xisto, durante a operação do sistema de sorção em colunas de leito fixo, utilizando xisto retornado como material sorvente. Primeira corrida.....	58
<b>Tabela 5:</b> Concentração final de arsênio em um efluente proveniente da Indústria de minério de Xisto, durante a operação do sistema de sorção em colunas de leito fixo, utilizando xisto retornado como material sorvente. Primeira corrida.....	61
<b>Tabela 6:</b> Propriedades das colunas de leito fixo utilizando xisto retornado como material sorvente. Segunda corrida.....	63
<b>Tabela 7:</b> Concentração final de óleos e graxas em um efluente proveniente da Indústria de minério de Xisto, durante a operação do sistema de sorção em colunas de leito fixo, utilizando xisto retornado como material sorvente. Segunda corrida.....	63
<b>Tabela 8:</b> Concentração final de arsênio em um efluente proveniente da Indústria de minério de Xisto, durante a operação do sistema de leito fixo, utilizando xisto retornado como material sorvente. Segunda corrida.....	66
<b>Tabela 9:</b> Propriedades da coluna de leito fixo utilizando pó da casca de coco como material sorvente.....	70
<b>Tabela 10:</b> Concentração final de óleos e graxas em um efluente proveniente da Indústria de minério de Xisto, durante a operação do sistema de sorção em colunas de leito fixo, utilizando pó da casca do coco como material sorvente. Segunda corrida.....	71
<b>Tabela 11:</b> Concentração final de Arsênio em um efluente proveniente da Indústria de minério de Xisto, durante a operação do sistema de sorção em colunas de leito fixo com uma e duas colunas, utilizando pó da casca do coco verde como material sorvente. Segunda corrida.....	74

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DMA	Íon dimetilarsínico
DQO	Demanda química de oxigênio
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FAO	Food and Agricultural Organization of the United Nations
HPA	Hidrocarbonetos poliaromáticos
IAP	Instituto Ambiental do Paraná
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
ML	Massa total do leito de partículas dentro da coluna
MMA	Íon monometilarsônico
O&G	Óleos e graxas
OGP	International Association of Oil and Gas Producers
PET	Politereftalato de etileno
pH	Potencial de hidrogênio
SIX	Unidade de negócio da industrialização do xisto
ZTM	Zona de transferência de massa

## LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área do cilindro
As	Arsênio
$C_0$	Concentração inicial
Co	Cobalto
Cu	Cobre
Cd	Cádmio
DMA	Íon dimetilarsínico
DQO	Demanda química de oxigênio
$\epsilon$	Porosidade do leito
Fe	Ferro
g	Grama
h	Altura do cilindro
HCl	Ácido clorídrico
Hg	Mercúrio
$HNO_3$	Ácido nítrico
m	Metro
mL	Mililitro
ML	Massa total do leito de partículas dentro da coluna
MMA	Íon monometilarsônico
Mn	Manganês
NaOH	Hidróxido de sódio
Ni	Níquel
$\Pi$	Pi (equivale ao número 3,14)
pH	Potencial de hidrogênio
Pb	Chumbo
R	Raio da circunferência
$\rho_A$	Densidade aparente.
$\rho_E$	Densidade de empacotamento do leito
SIX	Unidade de negócio da industrialização do xisto
$SiO_2$	Dióxido de silício

tb	Tempo de ruptura
to	Tempo de operação
ts	Tempo de saturação
v	volume
V ap	Volume aparente
VL	Volume total (interno) da coluna vazia
Zn	Zinco
ZTM	Zona de transferência de massa

# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS</b> .....	<b>17</b>
1.1 INTRODUÇÃO .....	17
1.2 OBJETIVOS .....	18
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>19</b>
2.1. O PETRÓLEO .....	19
<b>2.1.1 Métodos para remoção de óleos e graxas presente em soluções aquosas</b> .....	<b>22</b>
2.2 ARSÊNIO .....	24
<b>2.2.1 Métodos para remoção de arsênio presente em soluções aquosas</b> .....	<b>28</b>
2.3 SORÇÃO E BIOSORÇÃO .....	30
2.4 SISTEMA CONTÍNUO EM COLUNAS DE LEITO FIXO .....	34
2.5 MATERIAIS SORVENTES UTILIZADOS .....	38
<b>2.5.1 O xisto e o xisto retortado</b> .....	<b>38</b>
<b>2.5.2 O coco e o pó da casca do coco</b> .....	<b>42</b>
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>48</b>
3.1 PROCEDÊNCIA DO MATERIAL SORVENTE E DO EFLUENTE.....	48
3.2 PREPARO DO MATERIAL SORVENTE .....	49
3.3 SISTEMA CONTÍNUO EM COLUNAS DE LEITO FIXO .....	49
<b>3.3.1 Montagem das colunas</b> .....	<b>50</b>
<b>3.3.2 caracterização do leito fixo</b> .....	<b>50</b>
<b>3.3.3 Ensaios de sorção</b> .....	<b>51</b>
3.4 ANÁLISE DOS SISTEMAS DE SORÇÃO .....	54
3.5 QUANTIFICAÇÃO DOS CONTAMINANTES .....	55
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>56</b>
4.1 PRIMEIRA ETAPA – UTILIZAÇÃO DO XISTO RETORTADO COMO MATERIAL SORVENTE.....	57
<b>4.1.1 Primeiro experimento</b> .....	<b>57</b>
4.1.1.1 Avaliação da remoção de óleos e graxas.....	58
4.1.1.2 Avaliação da remoção de arsênio .....	60
<b>4.1.2 Segundo experimento</b> .....	<b>62</b>
4.1.2.1 Avaliação da remoção de óleos e graxas.....	63

4.1.2.2 Avaliação da remoção de arsênio .....	65
4.2 SEGUNDA ETAPA - UTILIZAÇÃO DO PÓ DA CASCA DO COCO COMO MATERIAL SORVENTE .....	69
<b>4.2.1 Avaliação da remoção de óleos e graxas.....</b>	<b>71</b>
<b>4.2.2 Avaliação da remoção de arsênio.....</b>	<b>74</b>
<b>5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....</b>	<b>79</b>
5.1 CONCLUSÕES .....	79
5.2 SUGESTÕES.....	79
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>81</b>



# 1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

## 1.1 INTRODUÇÃO

A obtenção de energia é essencial ao fornecimento de serviços e ao funcionamento das atividades industriais, que contribuem para a melhoria da qualidade de vida da sociedade humana moderna. Contudo, estas duas atividades também são responsáveis por altos níveis de degradação ambiental, uma vez que levam ao esgotamento de recursos naturais além da deterioração de ecossistemas devido à geração de resíduos sólidos e aos elevados níveis de lançamento de gases e efluentes, contribuindo para o acúmulo de contaminantes no ambiente e impactando a qualidade de vida da população.

Nesse contexto, as indústrias de petróleo destacam-se por serem grandes causadoras de impactos ambientais ao consumirem consideráveis quantidades de água e energia, emitirem gases tóxicos, produzirem efluentes que podem conter óleo e metais como o arsênio, além de produzirem resíduos sólidos recalcitrantes e/ou de difícil disposição final (SANTOS, 2007). Por outro lado, é extensa e fundamental a importância do petróleo em nossa sociedade, tal como está atualmente organizada. O petróleo não é apenas uma das principais fontes de energia utilizadas, mas também seus derivados são matérias-primas para a manufatura de inúmeros bens de consumo (MARIANO, 2005).

Em função desta elevada geração de resíduos e efluentes resultantes das atividades humanas, faz-se necessária a busca de soluções economicamente viáveis para o tratamento destes subprodutos com o intuito de evitar a contaminação ambiental. Nos últimos anos, especial atenção vem sendo dada para minimização ou reaproveitamento de resíduos sólidos gerados nos diferentes processos industriais, incluindo os resíduos provenientes da indústria de alimentos. Tais resíduos envolvem quantidades apreciáveis de casca, caroço e outros. Esses materiais, além de fonte de matéria orgânica, servem como fonte de proteínas, enzimas e óleos essenciais, passíveis de recuperação e aproveitamento (COELHO *et al.*, 2001).

Esta busca de soluções encontra apoio na legislação brasileira, que estabelece padrões de lançamento de efluentes através da Resolução 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Além disto, a partir da promulgação da Lei 12.305 (Política Nacional de Resíduos Sólidos) em agosto de 2010, os geradores de resíduos passam a ter a responsabilidade de providenciar uma destinação final ambientalmente adequada aos mesmos, o que inclui a reutilização, a reciclagem, a compostagem, a recuperação e o aproveitamento energético ou outras destinações admitidas pelos órgãos competentes.

A necessidade de adequação às normas tanto sobre efluentes quanto sobre resíduos sólidos podem ser satisfeitas ao mesmo tempo através da pesquisa e implementação dos processos de sorção/biossorção e sua busca por novos materiais sorventes/biosorventes. Desta forma, a utilização de resíduos industriais como o xisto retornado (rejeito sólido da transformação térmica do xisto) e o pó da casca do coco (derivado da biomassa residual do aproveitamento da água do coco verde) para remoção de contaminantes de efluentes são bastante promissores, principalmente quando os altos custos das técnicas tradicionais (ex. precipitação química, troca iônica e separação por membranas) são levados em consideração.

## 1.2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste estudo foi avaliar diferentes condições de operação de um sistema de sorção em colunas de leito fixo em escala de bancada, utilizando materiais sorventes alternativos (xisto retornado e do pó da casca do coco verde) na remoção de óleos e graxas e arsênio de efluente real oriundo de uma Unidade de Beneficiamento de minério de xisto, visando sua aplicação em escala real. Para tal, foram definidos dois objetivos específicos: (a) Verificar a eficiência destes sistemas com relação à redução da concentração dos contaminantes a níveis aceitáveis pela legislação e (b) observar o efeito da utilização de múltiplas colunas (adição de uma segunda coluna ao sistema original), tanto na redução de contaminantes quanto no tempo de serviço do sistema.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 O PETRÓLEO

O petróleo é uma complexa mistura de compostos que apresenta as frações sólida (compostos orgânicos de elevado peso molecular), líquida (óleo cru) e gasosa (gás natural). A fração líquida é formada principalmente por hidrocarbonetos. Em menor proporção, apresenta ainda compostos oxigenados, nitrogenados e sulfurados, água e metais pesados (FONTANA, 2004; MELLO, 2007).

Este combustível fóssil tem origem biogênica, ou seja, é produto da transformação e decomposição da matéria orgânica planctônica, depositada ao longo de milhões de anos nos fundos de mares, lagos e pântanos, sob condições ideais de temperatura e pressão (MORRISON e BOYD, 1996; PEDROZO *et al.*, 2002; MELLO, 2007; *site* UNICAMP; VALENÇA, 2010).

A composição química e as propriedades físicas do óleo cru podem variar demasiadamente de acordo com a origem do petróleo (localização geográfica, fonte da matéria-prima, história geológica), o que dificulta o tratamento de áreas contaminadas por esta substância (RIZZO *et al.*, 2002; MELLO, 2007).

Os hidrocarbonetos alifáticos (alcanos ou parafinas) são bastante abundantes na composição do petróleo. Estas moléculas são formadas por ligações simples entre átomos de carbono, dispostos em cadeias abertas (*n*-alcanos) ou fechadas (cicloalcanos), que podem apresentar ramificações. Devido às diferentes combinações dos átomos de carbono, várias estruturas de mesma fórmula molecular podem ser encontradas no petróleo (MORRISON E BOYD, 1996). Os cicloalcanos podem representar até 50% do total de hidrocarbonetos (SILVA, 2005).

Outros constituintes importantes do petróleo são os hidrocarbonetos aromáticos, ou arenos, formados por duplas ligações alternadas, que formam o anel aromático. Os aromáticos podem apresentar um único anel, como no benzeno, ou anéis condensados, como nos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos- HPA (ex.: naftaleno). Existem ainda outras substâncias que possuem heteroátomos como o

enxofre, nitrogênio e oxigênio em anéis aromáticos condensados e não condensados (MORRISON E BOYD, 1996).

O petróleo apresenta vários graus de toxicidade, sendo os compostos aromáticos os mais tóxicos, seguidos pelos cicloalcanos e alcanos. Após sua introdução em ambientes aquáticos, o óleo cru pode sofrer ação de fenômenos de natureza físico-química e biológica que alteram a sua composição e a sua toxicidade (SILVA, 2005). Estes fenômenos (diluição, evaporação/ volatilização, adsorção/ precipitação, biodegradação e foto-oxidação) são conhecidos genericamente como intemperismo e tendem a reduzir as concentrações no ambiente receptor das diversas substâncias que compõem o petróleo e, por conseguinte, a sua toxicidade potencial para os organismos (OGP, 2005).

Desde a antiguidade o petróleo vem sendo utilizado para diversos fins. Na antiga Babilônia, asfalto era usado na montagem de tijolos; os fenícios utilizavam o betume para a calefação de embarcações; já os egípcios usavam o petróleo na pavimentação de estradas, para embalsamar os mortos e na construção de pirâmides; os romanos empregaram-no para fins bélicos; enquanto os índios pré-colombianos utilizavam-no para decorar e impermeabilizar potes de cerâmica (THOMAS, 2001 *apud* VALENÇA, 2010; ANEEL, 2008). Mais recentemente, o petróleo passou a ser uma das mais importantes fontes de energia e de matérias primas para polímeros sintéticos e produtos químicos de todo o mundo. Este fato vem aumentando o número de casos de contaminação ambiental e, aliado a utilização de grandes aportes de matérias-primas e insumos pela indústria do petróleo, tem resultado em pressões sociais e de órgãos ambientais para o controle destes impactos (SILVA, 2005; HUSSEIN *et al.*, 2008).

Os diferentes compostos de hidrocarbonetos possuem diferentes graus de solubilidades em água. Alguns compostos, tais como os hidrocarbonetos alifáticos são encontrados predominantemente de modo disperso (não dissolvidos), enquanto outros, como ácidos carboxílicos, são principalmente encontrados dissolvidos. Compostos aromáticos são encontrados tanto em uma fase como em outra e alguns ainda são encontrados em ambas as fases, dependendo do seu peso molecular e complexidade estrutural (OGP, 2005).

A poluição por óleos afeta a vida marinha, a economia, o turismo e atividades de lazer devido às propriedades de cobertura destes materiais (HUSSEIN *et al.*, 2008) e aos seus efeitos tóxicos. Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e suas formas halogenadas são quimicamente estáveis e, devido sua natureza lipofílica podem facilmente penetrar nas membranas biológicas e se acumular nos organismos.

Diversos estudos relacionaram os hidrocarbonetos a efeitos deletérios nos organismos, destacando-se os efeitos carcinogênicos do benzeno nos seres humanos (ATSDR, 2007) e sérios danos à biota causados pela associação ordenada do benzeno com os hidrocarbonetos tolueno e xileno formando o BTEX (JEONG e CHO, 2007 *apud* RIBEIRO, 2007). Aromáticos solúveis em água de derramamento de óleo cru são responsáveis pela morte de organismos marinhos adultos após exposição a 1–100 mg/L e, para larvas, a dose letal é 0,1 mg/L. Mesmo doses sub-letais (10–100 µg/L) podem perturbar a sensibilidade química e os sistemas de comunicação de organismos marinhos. (HUSSEIN *et al.*, 2009), assim como causar alterações metabólicas e fisiológicas em órgãos como o fígado e as brânquias em peixes (RIBEIRO, 2007). A ocorrência de elevadas concentrações de hidrocarbonetos alifáticos e HPA em sedimentos finos da Baía de Todos os Santos pode ter sido responsável pela diminuição da densidade, do número de espécies e da diversidade da macrofauna bentônica deste ambiente (VENTURINI *et al.*, 2008).

Já para os seres humanos, de acordo com a FRENTE NACIONAL DOS PETROLEIROS - FNP (2010), os principais transtornos causados para quem trabalha nas diversas etapas do beneficiamento do petróleo (na produção, refino e distribuição) são, dentre outros, a neoplasia maligna do pâncreas, os transtornos de personalidade, transtornos mentais decorrentes de lesão e disfunção, doença tóxica do fígado e encefalopatia tóxica aguda.

O lançamento de efluentes em corpos aquáticos sem um tratamento adequado pode comprometer o ambiente e a qualidade de vida da população. Entretanto, existe um interesse crescente no desenvolvimento de processos para o tratamento de água tendo em vista a redução da contaminação a níveis aceitáveis para o descarte. Para despejo de efluentes contendo óleo, a concentração máxima permitida de óleos e graxas é de 20 mg/L para óleo mineral e 50 mg/L para óleo

vegetal e gorduras animais, que são as duas únicas especificações para este parâmetro dentro da Resolução 430/2011, do Conselho Nacional de Meio Ambiente para descarte em corpos receptores. Neste contexto, os processos de sorção têm despertado bastante interesse por se mostrarem eficazes para serem associados ao tratamento de efluentes contendo metais pesados e contaminantes orgânicos (PRADO, 2008).

### **2.1.1 Métodos para remoção de óleos e graxas presente em soluções aquosas**

Na indústria petrolífera, o petróleo e o gás natural são obtidos juntamente com a água. Além disto, o processo de obtenção de óleo de folhelhos pirobetuminosos também implica geração de água oleosa. O descarte destas águas deve ser precedido de tratamentos para a redução das concentrações de óleo e vários métodos podem ser utilizados para tal. AHMADUN e outros (2009) apresentam uma revisão com os diferentes métodos para o tratamento de águas produzidas, incluindo métodos físicos (ex: sorção/adsorção, filtros de areia e eletrodialise) químicos (ex: precipitação, oxidação química, fotocatalise) e tecnologia de membranas, além de tratamentos biológicos (ex: lodo ativado e filtros biológicos).

SCHULZ (2005) estudou o tratamento de efluentes oleosos sintéticos (emulsionados por tensoativos) e reais, utilizando processos de separação por membranas em teste de bancada e em escala piloto. Com o efluente sintético ( $C_0 = 250\text{mg/L}$ ), em ultrafiltração (UF), os valores de remoção encontrados foram maiores que 99%, indicando que a membrana utilizada é capaz de reter todo o óleo durante o período em que os experimentos foram realizados. Com o efluente real, em membranas de UF e microfiltração (MF), os resultados indicaram que tanto o efluente da saída do flotador ( $C_0 = 70$  a  $80\text{ mg/L}$ – rejeição entre 90 e 99%) quanto o da saída da lagoa de estabilização ( $C_0 = 30\text{ mg/L}$ – rejeição entre 80 e 100%), tiveram a fase oleosa retida pelas membranas. Os resultados dos testes em escala piloto mostraram que, com a membrana de MF utilizada e com  $C_0$  variando de 50 a  $250\text{mg/L}$ , eles obtiveram rejeições de 86 a 99% para o óleo Marlim e de 86 a 94%

para o óleo Diesel, permitindo que a concentração de óleo no permeado ficasse muito abaixo do permitido pelo Conselho nacional do Meio Ambiente - Resolução CONAMA 430/2011 (20 mg/L).

CUNHA e outros (2007) utilizaram a tecnologia de Foto-fenton (com luz solar como fonte de UV) para o tratamento das águas produzidas em campos petrolíferos. Os testes foram realizados utilizando emulsões sintéticas ( $v= 2,8$  L) preparada com petróleo bruto e água sob agitação. Os resultados mostraram índices de 65 a 99 % de remoção dos contaminantes ( $C_0 = 30\text{mg/L}$ , remoção de 100%, em 60 min; e com  $C_0 = 250\text{mg/L}$ , remoção por volta de 60%, entre 150 e 200 min), gerando um efluente de baixa carga poluente e adequado às normas estabelecidas para descarte ou mesmo, para reuso.

No ano de 2008, RAJAKOVIĆ-OGNJANOVIĆ e outros investigaram a eficiência de Fibras de lã natural (LN) e material a base de lã reciclada (LR) como sorventes biológicos, além de sepiolita, bentonita e zeólita como sorventes inorgânicos, para a remoção de óleo da água (efluente sintético) através de sistema em batelada. A LN alcançou os melhores resultados, obtendo uma capacidade de sorção máxima de 33,0 g de óleo/g sorvente e eficiência máxima de 95,0 %, a partir de 300 mL de solução contendo 4,5 g de óleo de motor ( $C_0= 15\text{mg/L}$ ). As eficiências máximas dos outros materiais sorventes foram 43,0% para LR; 20,7% para sepiolita; 19,6% para bentonita e 21,2% para a zeólita.

SILVA (2008) usou tensoativos de origem vegetal (óleo de soja saponificado – OSS ou óleo de girassol saponificado – OGS) em processo de flotação em coluna aerada para remoção de óleo em emulsões preparadas de água e óleo ( $C_0$  média = 300 mg/L de óleo) e água produzida ( $C_0= 98$  mg/L de óleo para OSS e 64 mg/L para OGS). Utilizando uma coluna de flotação com 1500 mL de amostra, a eficiência do processo foi de 93% (OSS de 1,275 mmol/L) e 99% (OGS de 0,840 mmol/L) para solução sintética; eficiência de 75% (OSS de 1,275 mmol/L) e 65% (OGS de 0,840 mmol/L) para água produzida. Ela concluiu que o uso de tensoativos derivados de óleos vegetais como coletores na flotação da água de produção é viável devido ao seu grande poder de remoção de óleo com baixas concentrações.

A habilidade de “carbonized pith bagasse” em sorver óleo em diferentes condições e sua comparação com diferentes sorventes comerciais foi apresentada

no trabalho de HUSSEIN e outros (2009). A capacidade máxima de sorção encontrada nos testes em batelada foi 19,06 g de óleo/ g de biomassa para o óleo que sofreu intemperismo por sete dias. Eles também perceberam que a capacidade sortiva aumentou juntamente com o aumento da massa de material sorvente e com a espessura do filme oleoso. Sua capacidade de reciclagem foi excelente, pois esta biomassa pôde ser utilizada por seis ciclos até alcançar 50% da capacidade sortiva do primeiro ciclo. Também, quando comparado com os sorventes comerciais, o “carbonized pith bagasse” apresentou o melhor desempenho na sorção de óleo.

## 2.2 ARSÊNIO

Os íons metálicos muitas vezes são indispensáveis aos processos biológicos e metabólicos quando em concentrações adequadas. Entretanto, em níveis elevados podem se tornar tóxicos (PADILHA, 2003). São os chamados oligoelementos ou micronutrientes (ex: cobre, zinco, flúor, selênio, cromo, molibdênio e cobalto) e são catalizadores de reações enzimáticas (CUNHA e MACHADO, 2004; CAMARGO, 2008). Outros íons, no entanto, são extremamente tóxicos mesmo em baixas concentrações. Estes íons persistem na natureza e podem bioacumular e biomagnificar ao longo da cadeia trófica causando uma série de distúrbios nos organismos que vão desde desconfortos físicos a danos irreversíveis nos sistemas vitais (HAYASHI, 2001; VOLESKY, 2003; MURUGESAN *et al.*, 2006; AHLUWALIA E GOYAL 2007). Sua toxicidade é devido ao bloqueio de atividades biológicas, especificamente pela inativação enzimática devido à formação de ligações entre o metal e alguns grupos funcionais das proteínas (VULLO, 2003). Estes são os chamados metais pesados, que podem ser encontrados em seu estado elementar ou em forma de complexos. Nesta categoria estão os elementos cádmio, mercúrio, chumbo e antimônio. Os metais pesados também podem afetar a fertilidade dos solos e comprometer o uso de aquíferos e águas superficiais como fonte de água para o consumo (PINO, 2005).

Junto com os metais pesados normalmente são abordados alguns metalóides, como o arsênio (As), devido à afinidade geoquímica e ao caráter tóxico desses elementos. O arsênio (As) é um metalóide sólido, cristalino e acinzentado, de



número atômico 33 e peso atômico 75, que pode existir em 4 estados de oxidação: arsenato (+5), arsenito (+3), arsina (-3) e o metal (0). As espécies solúveis geralmente ocorrem nos estados de oxidação +3 e +5 e o arsênio elementar não é solúvel em água (VIRARAGHAVAN *et al.*, 1999; WHO, 2001a). Ele raramente ocorre na forma livre, e geralmente encontra-se ligado ao enxofre, oxigênio e ferro (JAIN E ALI, 2000).

Este elemento está naturalmente presente na crosta terrestre formando compostos inorgânicos ou orgânicos. Contudo, é pouco abundante e os minerais compostos por ele são encontrados geralmente sob a forma de arsenitos, arseniotos e alguns óxidos, que podem estar associados como elemento constituinte em alguns sulfetos. Em áreas de mineração, por exemplo, arsenopirita é o mineral de arsênio mais comumente encontrado (SMEDLEY E KINNIBURGH, 2002). Em águas naturais, o arsênio pode ocorrer como arsenito, arseniato, íon monometilarsênico (MMA) e íon dimetilarsínico (DMA). As águas subterrâneas contêm arsênio como arsenito e arseniato. Já em águas de mar, lagoas, lagos, e onde houver possibilidade de biometilação, arsenito e arseniato ocorrem junto com MMA e DMA (ANDERSON *et al.*, 1986 *apud* BARRA *et al.*, 2000). A flora e a fauna marinha também apresentam compostos de arsênio, uma vez que nas vias metabólicas o nitrogênio e o fósforo podem ser facilmente trocados por ele (HOWARD e HUNT, 1993 *apud* BARRA *et al.*, 2000).

O aumento do teor de arsênio nas águas é, em geral, devido a atividades antrópicas, como os despejos industriais, atividades de mineração e lavagem de solos onde são utilizados biocidas à base desse elemento (BARROS JUNIOR, 2001; ATSDR, 2009). Dentre as aplicações industriais, o As pode ser utilizado na fabricação de materiais semicondutores e fotocondutores, como agente acelerador na manufatura de vários aparatos. Seu óxido é utilizado na elaboração do vidro e seus sulfetos são utilizados como pigmentos e em fogos de artifício. O Arsênio aparece ainda em efluentes derivados do refino de petróleo e em rejeitos provenientes de mineração. Na medicina, compostos contendo arsênio são utilizados no tratamento de determinadas doenças, como a “doença do sono” africana, disenteria amebiana e, mais recentemente, na quimioterapia para leucemia promielocítica aguda e outros cânceres (TCHOUNWOU *et al.*, 2003; ATSDR, 2009). Já na agricultura, o arsênio encontra-se em herbicidas, inseticidas, desfolhantes e

fertilizantes (BURGUERA e BURGUERA 1993 *apud* BARRA *et al.*, 2000; BARROS JUNIOR, 2001; ANIRUDHAN e UNNITHAN, 2007; ATSDR, 2009).

A contaminação de águas por arsênio, tanto de origem antropogênica quanto de origem natural, tem gerado sérios problemas por todo o mundo. De acordo com a revisão de SMEDLEY e outros (2002) os problemas ambientais causados pela elevada concentração do arsênio (especialmente em aquíferos) de maior destaque localizavam-se em partes da Argentina, Bangladesh, Chile, China, Hungria, Índia (Bengala Ocidental), México, Romênia, Taiwan, Vietnã e muitas partes dos Estados Unidos, particularmente o sudoeste. As fontes naturais de contaminação por arsênio identificadas no Brasil até o ano de 2000 relacionavam-se às rochas que hospedam depósitos auríferos sulfetados (FIGUEIREDO *et al.*, 2000 *apud* MENDES 2007). De acordo com FIGUEIREDO e outros (2006), foram verificadas grandes quantidades de arsênio no ambiente no Quadrilátero Ferrífero (Minas Gerais), no Vale do Ribeira (Paraná e São Paulo) e em Santana (Amapá, na Serra do Navio), principalmente devido à mineração. No estado do Rio de Janeiro, em sedimentos da baía de Sepetiba, foram encontrados elevadas concentrações de As devido a uma planta metalúrgica de refino de zinco (MAGALHÃES *et al.*, 2001).

Em virtude das diferenças entre as propriedades dos seus compostos de origem natural ou antropogênica, a química ambiental do arsênio é complexa (BARRA *et al.*, 2000). De acordo com Silva (1997), o arsênio sofre vários tipos de reações, tais como: óxido-redução, precipitação-dissolução, adsorção-dessorção e metilação, que controlam a sua mobilização e bioacumulação no ambiente. A metilação é a reação bioquímica mais observada no ambiente. Ainda que compostos metilados de arsênio não sejam usados na agricultura, o arsênio inorgânico pode ser convertido em formas metiladas, que são liberadas no meio aquoso, tornando-se disponível para aumentar os níveis de arsênio na cadeia alimentar (BARRA *et al.*, 2000).

Devido a facilidade de absorção de seus compostos por via oral e por inalação, o arsênio apresenta altos níveis de toxicidade, sendo a segunda fonte mais comum de contaminação por metalóide para o ser humano, levando a graves intoxicações na ingestão crônica de pequenas doses por seu efeito cumulativo e lenta eliminação do organismo (BARROS JÚNIOR, 2001; SAKUMA, 2004; ATSDR,

2009). Dentre as várias doenças resultantes da longa exposição a compostos inorgânicos de arsênio estão a conjuntivite, a hiperqueratose (crescimento anormal da camada córnea da epiderme – figura 1a), hiperpigmentação, disfunções cardiovasculares, distúrbios no sistema nervoso central e vascular periférico, problemas respiratórios, disfunções endócrinas, câncer em diversos órgãos, gangrena nos membros (“blackfoot disease” – figura 1b) além de problemas hepáticos, hematopoiéticos e reprodutivos (BARRA *et al.*, 2000; RAHMAN *et al.*, 2001; MANDAL e SUZUKI, 2002; NAVAS-ANCIEN *et al.*, 2005; MOHAN E PITTMAN JR., 2007; RODRIGUES E MALAFAIA, 2008).

a)



b)



**Figura 1:** Efeitos da intoxicação por arsênio: a) hiperqueratose, b) “Blackfoot disease”. Fonte: <http://www.watchwater.de/en/products/watch-envirosorbR-filter-medias/arsensorb.html>. Acesso em: 25/04/2010.

Enquanto a toxicidade crônica causa efeitos adversos resultantes de exposição em longo prazo a baixos níveis do metal, a toxicidade aguda causa efeitos adversos imediatos, resultantes do curto tempo de exposição a altas concentrações. Frequentemente ocorre por ingestão de água ou comida contaminada ou inalação. Os sintomas da toxicidade aguda severa incluem dermatite, irritação nasal e da garganta, conjuntivite, desconforto gastrointestinal, vômitos, diarreia, necrose hepática, choque, convulsões, edema pulmonar, anemia, abortamento, sangue na urina e morte (ATSDR, 2009).

O nível de absorção deste metal é dependente da solubilidade do composto, ou seja, a forma mais solúvel – a inorgânica - se apresentará como a mais tóxica

devido ao rápido poder de absorção. O grau de toxicidade das espécies de arsênio depende ainda, principalmente, de sua forma química, estado de oxidação, estado físico do elemento, velocidade de absorção nas células, velocidade de eliminação, natureza do substituinte, entre outros (BARRA *et al.*, 2000, MANDAL E SUZUKI, 2002; DEMBITSKY E REZANKA, 2003). A ordem decrescente de toxicidade segundo RODRIGUES E MALAFAIA (2008) é esta: arsina ( $\text{AsH}_3$ ) > arsenito ( $\text{As}^{+3}$ ) > arseniato ( $\text{As}^{+5}$ ) > ácidos alquil arsênicos > compostos orgânicos de arsênio > arsênio elementar ( $\text{As}^0$ ). Para o ser humano, o arsenito é 60 vezes mais tóxico que o arseniato.

Devido à alta toxicidade, a concentração de arsênio é regulamentada por órgãos competentes, onde se define limites baixíssimos para águas de consumo humano (DEMBITSKY E REZANKA, 2003). No Brasil, o limite da concentração máxima permitida de arsênio em águas potáveis definido pela Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde é de 10  $\mu\text{g/L}$  (ou 0,01  $\text{mg/L}$ ). O mesmo valor foi estabelecido para águas de superfície e subterrâneas, através da Resolução 357/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Já no caso de despejos de efluentes industriais, a concentração de arsênio máxima permitida é de 500  $\mu\text{g/L}$  (ou 0,5  $\text{mg/L}$ ), segundo a Resolução 430/2011 do CONAMA.

### **2.2.1 Métodos para remoção de arsênio presente em soluções aquosas**

Em águas de abastecimento, a maioria das técnicas para remoção de arsênio baseia-se em um pré-tratamento para oxidação de arsênio (III) a arsênio (V), que pode ser realizada com o uso de oxigênio, ozônio, reagente de fenton, peróxido, UV, cloro e dióxido de manganês (WHO, 2001b; MENDES, 2007; MENDES *et al.*, 2009). Posteriormente podem ser aplicadas diversas tecnologias tais como a troca iônica, adsorção/sorção, precipitação química/co-precipitação, coagulação/filtração, uso de microrganismos (biossorção, etc) e técnicas utilizando membranas (nanofiltração, osmose inversa, eletrodialise, etc) (AHMED E JAHAN, 2000 *apud* SPERLING, 2002; CORREIA, 2008; MENDES *et al.*, 2009). Ainda, de acordo com MOHAN e PITTMAN JR. (2007), a maioria dos métodos de remediação remove de forma mais eficaz o

arsênio da água quando há elevadas concentrações iniciais (geralmente maiores que 100 mg/L), mas as concentrações de arsênio residuais excedem os 0,05 mg/L, que é o padrão de potabilidade utilizado pela maioria dos países.

MAYO e outros (2007) estudaram a remoção de arsênio utilizando nanocristais de magnetita como material sorvente em ensaios em batelada. Assumindo um tratamento de 2L de solução contendo 500 mg/L de As e utilizando 1kg de magnetita, os autores calcularam a eficiência de remoção deste metal. Eles encontraram uma redução na concentração final acompanhada por um aumento na eficiência de remoção com a diminuição do tamanho dos nanocristais de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Nos melhores resultados, eles obtiveram uma remoção de 99,2% para As(III) (concentração final de 3,9  $\mu\text{g/L}$ ) e de 98,4% para As(V) (concentração final de 7,8  $\mu\text{g/L}$ ) e concluíram que a eficiência na remoção do As é fortemente dependente do tamanho dos cristais de magnetita.

CORREIA (2008) avaliou a remoção de arsênio de água superficial artificialmente contaminada com arsenito (concentrações de 25, 50, 75, 100 e 140  $\mu\text{g/L}$ , sem pré-oxidação e 25, 50, 75, 100 e 175  $\mu\text{g/L}$ , com pré-oxidação) através de ensaios de coagulação-floculação (coagulante sulfato de alumínio) em *Jar Test* (copos de 1L). Os resultados confirmaram a importância de uma etapa de pré-oxidação anterior a coagulação-floculação para a remoção de arsenito, pois permitiu um aumento significativo na eficiência de remoção, alcançando valores maiores que 90% em alguns ensaios. A dose de sulfato de alumínio de 30 mg/L conseguiu diminuir a concentração de arsênio de todos os ensaios com pré-oxidação (exceto para 175  $\mu\text{g/L}$ ) para valores até 10  $\mu\text{g/L}$ .

Em 2009 BALASUBRAMANIAN e outros utilizando eletrocoagulação para a remoção de As (V) de soluções sintéticas, sob uma ampla faixa de condições operacionais, verificaram que a concentração de As decresceu com o aumento do tempo de eletrólise. Além disto, a porcentagem de remoção aumentou com o aumento do pH (na faixa de 4 a 7) mas decresceu significativamente com o aumento da concentração inicial deste contaminante. Após 30 min de eletrolise, eles obtiveram mais de 50% de remoção de arsênio ( $C_0=100$  mg/L). Desta forma, os autores concluíram que a eletrocoagulação é uma ferramenta de remediação promissora para o tratamento de águas contaminadas por As (V).

MENDES e outros (2009) propuseram o desenvolvimento e aplicação de um método para a remoção de arsênio de águas utilizando a fotocatalise heterogênea com  $\text{TiO}_2$  para oxidação de As(III) e posterior remoção do As(V) por co-precipitação com sulfato férrico (50 mg/L). A concentração de As(III) nas amostras de águas superficiais e subterrâneas artificialmente contaminadas foi de 1,0 mg/L. A eficiência do reator fotoquímico foi de cerca de 98%, em 30 min tratamento. As concentrações finais de arsênio após o processo de oxidação/remoção foram iguais a 0,2  $\mu\text{g/L}$  (própria para consumo). Os autores concluíram que o processo de oxidação/remoção de arsênio apresentou-se como um método adequado para ser utilizado no tratamento de águas de regiões contaminadas.

A biossorção é um método promissor para remoção de metais porque diversos tipos de biomassa podem ser empregados como biossorvente (FERREIRA, 1998; PINO, 2005; SARI e TUZEN, 2009), sendo por isto economicamente atraente, além de ser tecnicamente menos complexa que as técnicas tradicionais (DAVIS *et al.*, 2000).

No estudo de BAIG e outros (2010), a biomassa derivada do tronco da *Acacia nilotica* foi investigada como biossorvente para a remoção de arsênio de amostras de águas superficiais de diferentes origens (canal, lago e rio), artificialmente contaminadas, através de ensaio em batelada. Eles testaram os efeitos de vários parâmetros sobre esta biossorção e verificaram uma eficiência de remoção de arsênio de até 97% para concentrações iniciais menores que 200  $\mu\text{g/L}$  (capacidade de captação de 50,8 mg As/g de biomassa, pH ótimo de 7,5, tempo de contato de 15 min e temperatura de 35 °C). Com base em seus resultados, eles concluíram que a biomassa de *A. nilotica* poderia ser utilizada como um biossorvente de baixo custo para remoção de As de soluções aquosas, uma vez que apresentou alta capacidade sortiva, é de fácil acesso e é ambientalmente amigável.

## 2.3 SORÇÃO E BIOSSORÇÃO

Atualmente, uma das maiores preocupações das indústrias é o tratamento de efluentes, principalmente quando estes apresentam contaminação por metais. Estes

contaminantes demandam métodos específicos como a precipitação química, a troca iônica, a filtração por membranas, o processo de oxidação-redução, o tratamento eletroquímico e a adsorção por carvão ativado (VOLESKY, 2007; IZQUIERDO *et al.*, 2010). Entretanto, estas tecnologias apresentam geralmente custos operacionais altos e os volumes de efluentes a serem tratados são bastante elevados. Além disto, frequentemente acarretam problemas secundários com a lama gerada contendo metais (IZQUIERDO *et al.*, 2010; PINO, 2005). Por este motivo há o interesse crescente na busca por tecnologias ambientalmente aceitáveis, altamente eficientes e com menor custo para a remoção de metais em águas residuárias. Nas últimas décadas materiais sorventes eficazes e baratos foram investigados e a biossorção foi apresentada como uma alternativa ambiental e economicamente vantajosa para este tipo de tratamento (IZQUIERDO *et al.*, 2010).

O termo sorção foi introduzido por McBain em 1909 para descrever o processo geral de transferência seletiva de um ou mais solutos de uma fase fluida para uma fase sólida, quando há dificuldades para distinguir quais são os mecanismos envolvidos no processo (adsorção, absorção, complexação e precipitação). Em geral, a sorção inclui a acumulação de moléculas de soluto em uma interface, neste caso, líquido-sólido (VOLESKY e KRATOCHVIL, 1998; DABROWSKI, 2001; ZUQUETTE *et al.*, 2008). Esta transferência é devida à grande afinidade do sorvente (fase sólida) pelas espécies do sorbato (solute), que é atraído por diferentes mecanismos continuamente até que haja um equilíbrio entre os íons capturados e os íons dissolvidos (VOLESKY, 2003). Quando a sorção de metais possui uma biomassa ou um biomaterial como fase sólida ela é chamada “biossorção” e seu sorvente de “biossorvente”. Este pode ser o sub-produto de processos industriais ou mesmo um resíduo agrícola.

O processo de sorção depende de alguns fatores, tais como: natureza do sorvente, do sorbato e das condições operacionais (COONEY, 1999 *apud* MILHOME, 2006). As características do sorvente incluem área superficial, tamanho do poro, densidade e grupos funcionais presentes na superfície. Por outro lado, a natureza do sorbato, depende da polaridade e solubilidade. Já as condições operacionais incluem a temperatura, pH e a natureza do solvente (MILHOME, 2006). Em processos contínuos, a eficiência é ainda afetada pela vazão utilizada (BRAGA,

2008). Ainda, a presença de outras espécies diferentes do sorbato pode provocar competição pelo sítio de sorção (MILHOME, 2006).

De acordo com VOLESKY (1990), a bio-sorção é um processo reversível e rápido, podendo ocorrer nos primeiros minutos de contato, e a quantidade de metal acumulada por unidade de biossorbente é proporcional à concentração do íon metálico em solução. Esse fato ocorre devido à bio-sorção envolver uma reação de sorção muito rápida baseada principalmente na quimiossorção.

Carvão ativado e resinas de troca iônica são os materiais sorventes mais comumente empregados em processos de sorção, embora os custos envolvidos sejam altos (NAJA e VOLESKY, 2008). Por conta disto, materiais sorventes alternativos tem sido objeto de estudo nos últimos anos tanto para a remoção de metais, quanto para a remoção de poluentes orgânicos.

KAMALA e outros (2005) testaram o uso da planta *Garcinia cambogia* para a remoção de arsênio trivalente de soluções. Eles encontraram uma excelente capacidade de sequestro de As (III) para a biomassa imobilizada comparada com a fresca. A faixa ótima de pH ficou entre 6 e 8. Além disto, a presença de Ca e Mg em concentrações superiores a 100 mg/L e Fe(III) acima de 10 mg/L não apresentou efeitos significativos na remoção de As (III). Com relação a porcentagem de remoção de As de águas subterrâneas com concentrações iniciais de 1,1 mg/L a 7,9 mg/L e dosagem de biossorbente de 5 g/L, os valores encontrados foram cerca de 100% para a biomassa imobilizada. Os experimentos preliminares utilizando coluna com concentração inicial de As (III) no efluente de 100 mg/L, incluindo cinco ciclos de sorção e eluição, mostraram que esta biomassa imobilizada é compatível com operação em colunas. Ainda em 2005, VIJAYARAGHAVAN e outros, compararam o desempenho de seis espécies de algas (*Ulva reticulata*, *Turbinaria ornata*, *Sargassum ilicifolium*, *Sargassum wightii*, *Gracilaria edulis* and *Geledium sp.*) na bio-sorção de diferentes metais como cobalto (II) e níquel (II) de soluções aquosas. Os resultados obtidos foram satisfatórios tanto para os testes em batelada (remoção de 20,63 mg Co(II)/g em pH 4.5 e 18,58 mg Ni(II)/g em pH 4), quanto para os testes em coluna, alcançando 5 ciclos de regeneração.

PINO (2005) utilizou o pó da casca do coco para a bio-sorção de cádmio e outras cinco espécies metálicas (As(V), Cd, Cr(III), Cr(VI), Ni e Zn), encontrando



altas porcentagens de remoção para o Cd, Cr(III) e Cr(VI). A eficiência do processo de remoção de cromo (III), cromo (VI) e cádmio, para concentrações de 20 mg/L, foi de 90%, 86% e 99% respectivamente, produzindo soluções finais com concentrações abaixo dos valores limites exigidos.

No ano seguinte PIMENTEL e outros (2007) testaram o xisto retornado como adsorvente para remoção de chumbo através de ensaios e batelada. As isotermas construídas não só se ajustaram muito bem à equação de Langmuir, mas também à de Freundlich. O tempo de equilíbrio encontrado para uma máxima remoção de  $Pb^{+2}$  foi de 240 min com concentrações iniciais variando de 200 à 500 mg/L).

FERNANDES-MACHADO E MIOTTO-BIGATÃO (2007) utilizaram o xisto retornado na produção de zeólitas para adsorção de arsênio em águas contaminadas. O xisto retornado apresentou características adequadas à utilização como matéria-prima para síntese de zeólitas após tratamentos mecânico, térmico e ácido já que se observou uma intensa troca iônica seguida de equilíbrio de arsênio com 70% de remoção.

Já o estudo da cinética e do equilíbrio da biossorção de duas espécies químicas do arsênio utilizando como biomassa o fungo *Inonotus rispidus* foi realizado por SARI e TUZEN (2009). Eles encontraram um melhor ajuste das isotermas com o modelo de Langmuir. A capacidade biosortiva do fungo para As (III) e As (V) foi respectivamente 51,9 mg/g (ph ótimo 6) e 59 mg/g (ph ótimo 2) para um tempo de contato de 30 min e a 20°C.

Em 2006, MILHOME avaliou a adsorção de fenol em quitina e quitosana. Nos estudos de equilíbrio, a capacidade máxima de adsorção obtidas envolvendo isotermas de langmuir para quitina e quitosana foram 1,96 mg/g e 1,26 mg/g, respectivamente. Já nos ensaios em coluna, as porcentagens máximas de remoção para ambos os materiais sorventes ficaram em torno de 70 e 80%. Neste mesmo ano, BRANDÃO, em reator agitado, verificou a adsorção de derivados de petróleo em efluentes pelo bagaço de cana e conseguiu adsorção de 99% de gasolina e 90% de n-heptano de soluções com aproximadamente 5% (v/v) destes contaminantes.

Ainda, BAGGIO e outros (2007) avaliaram a sorção de fenol por xisto retornado em solução aquosa. Eles constataram que a variação do pH de 5,0 a 9,0 e

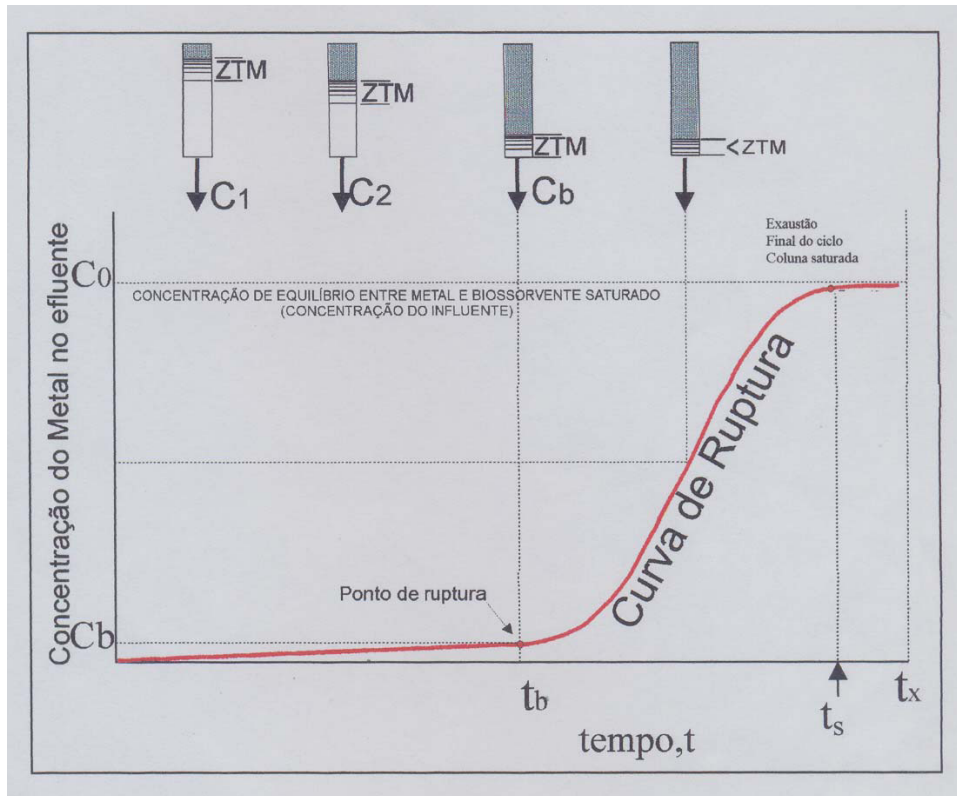
a granulometria do sólido de 0,05 mm e 2,36 mm, não alteram significativamente a sorção do Fenol e que, embora o coeficiente de Freundlich indicasse uma baixa sorção, os resultados experimentais mostraram sorção de cerca de 30 % nas condições estudadas.

Também BRAGA (2008) analisou o desempenho de argilominerais e diatomita como adsorvente de fenóis em águas produzidas na indústria de petróleo. A vermiculita não apresentou resultado significativo para a isoterma de adsorção; a diatomita foi eficiente para pequenas concentrações de fenol, apresentando capacidade máxima de adsorção em torno de 1,5 mg de fenol por grama de diatomita; A bentonita cálcica mostrou capacidade de remoção de fenol em solução em torno de 2 e 3 mg/L de fenol no equilíbrio, mas para concentrações de equilíbrio entre 20 e 40 mg/L apresentou dessorção; a bentonita sódica apresentou características semelhantes a da bentonita cálcica.

## 2.4 – SISTEMA CONTÍNUO EM COLUNAS DE LEITO FIXO

O processo de sorção/ biossorção pode ser aplicado em diferentes sistemas, dentre os quais se encontram o sistema contínuo em colunas de leito fixo. De acordo com VOLESKY *et al.* (2003), esta é a configuração mais eficaz para a remoção contínua de metais pesados.

Nestes sistemas, as colunas de percolação são recheadas com material sorvente/ biossorvente estacionário, por onde o líquido a ser tratado percola continuamente, em fluxo ascendente ou descendente. Na medida em que a solução permeia o sorvente, os íons dissolvidos são removidos, diminuindo a concentração dos mesmos no efluente, até a saturação do sorvente/biossorvente, caracterizando assim o ponto de ruptura (the breakthrough point – figura 2). Esta é percebida assim que a concentração final do efluente começa a aumentar. Quando esta concentração final do efluente é superior a inicial, deu-se início a um processo de dessorção. O desenho das colunas pode variar segundo os requerimentos do processo, mas geralmente não ultrapassa 1,8 m de diâmetro e 4-5 m de altura. (VOLESKY, 2003; VOLESKY, 2007).



**Figura 2:** Curva de ruptura (breakthrough) típica para o processo de sorção em leito fixo, mostrando o movimento da zona de transferência de massa. ZTM = Zona de transferência de massa;  $t_b$  = tempo de ruptura;  $t_s$  = tempo de saturação. Fonte: FERREIRA, 1998. Adaptado de METCALF, 1991.

Após a saturação, a coluna é retirada do processo operacional e o seu material sorvente poderá ser regenerado ou substituído para utilização em novos ciclos de sorção. A regeneração da coluna geralmente ocorre através “lavagem” com solução ácida para eluição do metal sorvido. Vários estudos têm apresentado diversos ciclos de sorção-dessorção para a remoção de metais de soluções sintéticas e de efluentes sem perda significativa da capacidade sorviva. Dentre estes, FAGUNDES-KLEN e outros (2010) removeram 3,31; 2,51 e 2,22 mequiv./g de massa de cobre até a saturação da coluna por massa *Sargassum filipendula* pré-tratada com  $\text{CaCl}_2$ , em três ciclos de sorção-dessorção. VIMALA e outros (2011) estudaram três ciclos de sorção-dessorção para remoção de  $\text{Cd(II)}$  ( $C_0 = 9,6 \pm 0,5$ ) por *Pleurotus platypus* e obtiveram captação de 10,27mg/g (remoção 52,02%) no primeiro ciclo, de 8,60 mg/g (50,79%) no segundo e de 7,70 (50,32%) no terceiro ciclo. Ainda em 2011, GHASEMI e outros utilizaram biomassa de *Cystoseira indica* para remoção de urânio (II) também por três ciclos de sorção-dessorção

encontraram capacidades de sorção de 315,43 mg/g , de 270,34 mg/g e de 248,61 mg/g, respectivamente.

É importante destacar que múltiplas colunas operando em série ou em paralelo poderão ser utilizadas para um melhor desempenho e aumento da capacidade do sistema (VOLESKY, 2001; VOLESKY, 2003).

O desempenho geral de uma coluna de leito fixo operando a uma vazão constante está relacionado ao comprimento e a largura da zona de sorção (VOLESKY *et al.*, 2003). Esta é formada entre a seção da coluna que se encontra saturada e a seção que ainda apresenta material sorvente “não saturado”. Durante o progresso de saturação do material sorvente, esta região se move ao longo da coluna o sentido da vazão do líquido. Quando a região de saturação do sorvente alcança o fim da coluna, a concentração do metal na corrente de saída rapidamente aumenta e o tempo útil da coluna chega ao fim. Este é o ponto de ruptura, e o tempo antes de ocorrer à ruptura é o chamado tempo de serviço da coluna (PADILHA, 2003).

Existem diversos estudos sobre a utilização de biomassas como sorventes em colunas de leito fixo para remoção de metais e contaminantes orgânicos. SILVA e outros (2007) utilizaram o bagaço de cana-de-açúcar para determinar o desempenho da biomassa na sorção de hidrocarbonetos (mistura de hexano, heptano e iso-octano) em dispersões com concentrações globais variadas e um leito com altura de 23,6 cm. Os resultados das curvas de ruptura mostraram uma boa eficiência da biomassa, confirmando a indicação do bagaço de cana-de-açúcar como sorvente para remoção de hidrocarbonetos de efluentes aquosos.

A biomassa de alga *Sargassum* sp. tem se mostrado eficaz na remoção de diversos metais de soluções aquosas, tais como como chumbo (II), cobre (II), cádmio (II) e zinco (II) (DAVIS *et al.*, 2003) e continua sendo investigada como biossorvente para outros metais. Por exemplo, em 2009, SEOLATTO e outros avaliaram o desempenho da alga *Sargassum filipendula* (3,8 g de massa seca), como biossorvente em colunas de leito fixo (50cm x Ø 2,8cm ), na remoção de níquel de uma solução de concentração de 50 mg/L, em dez ciclos de sorção/sorção. Os resultados obtidos alcançaram valores próximos a 95% de recuperação de níquel nas etapas de eluição. Eles concluíram que *S. filipendula* é uma alternativa eficiente

de tratamento de águas residuárias contendo metais, uma vez que após dez ciclos, a biomassa ainda apresentava elevada capacidade de remoção. Além disto, a regeneração da biomassa apresentou baixo custo.

Ainda em 2009, MONDAL apresentou seu estudo sobre o uso de “activated tea waste” para remoção de Pb(II) de efluente sintético em colunas de fluxo contínuo (altura do leito= 0,3, 0,4 e 0,5 m; Ø 10mm). A curva de ruptura da sorção do Pb (II) foi obtida variando diversos parâmetros como altura do leito (0,3 a 0,5 m) e concentração inicial do contaminante ( $C_0$  de Pb (II) – 2 a 10 mg/L) obtendo um ajuste aceitável segundo o modelo de Bohar-Adams. Eles perceberam, que o biosorvente apresentou capacidade sortiva máxima de 0,497 mg/g e pode ser considerada eficiente por diversos ciclos sem grandes perdas de capacidade.

No ano de 2010 OGUZ E ERSOY avaliaram a capacidade sortiva teórica e experimental de cascas de girassol para remoção de  $Cu^{2+}$  de soluções aquosas, em colunas de leito fixo. Ao verificarem a capacidade sortiva do biosorvente com diferentes tamanhos de partícula (0,25 a 0,5; 0,5 a 1, 1 a 2 mm), encontraram os valores de 17,26, 7,36 e 5,48 mg/g, respectivamente. Os melhores resultados experimentais e teóricos quanto a capacidade sortiva do leito foram 25,95 e 26,22 mg/g para uma  $C_0$  de  $Cu^{2+}$  de 60 mg/L, com 5 cm de altura do leito, uma vazão de 5 mL/min, pH 5,6 e tamanho de partícula de 0,25 a 0,5mm. Além disto, eles observaram que os parâmetros mais importantes que afetaram a capacidade sortiva da casca de girassol foram, de acordo com os resultados da análise de sensibilidade: o tempo da sorção; tamanho da partícula; vazão; pH; concentração inicial do metal e altura do leito. Baseado nestes resultados, eles concluíram que os resíduos de girassol são adequados para a sorção de íons de  $Cu^{2+}$  de soluções aquosas.

De acordo com VALDMAN (2000), dentre as vantagens oferecidas pela biossorção em colunas de leito fixo de fluxo contínuo estão os altos rendimentos de operação e uma relativa facilidade no aumento de escala através de testes preliminares de bancada. Além disto, apesar de estudos de equilíbrio oferecerem as informações quantitativas mais disponíveis sobre sistemas de sorção, o processo é preferencialmente operado em uma base de fluxo contínuo e tal modo de operação requer mais atenção (NAJA e VOLESKY, 2008).

## 2.5 MATERIAIS SORVENTES UTILIZADOS

### 2.5.1 O xisto e o xisto retortado

Além da extração do óleo diretamente de poços em bacias sedimentares, outra possibilidade para obtenção de energia é a exploração do “xisto”.

O folhelho pirobetuminoso, comercialmente conhecido como “xisto” ou “xisto betuminoso” é uma rocha sedimentar siltito-argilosa – ou seja, de granulação fina, com tendência a se dividir em folhas (LEINZ e LEONARDOS, 1977; ALBA *et al.*, 2006). Por ser uma rocha oleígena que apresenta propriedades semelhantes ao petróleo e ao carvão, o folhelho pirobetuminoso vem sendo explorado com fins energéticos, sendo mundialmente considerado a maior fonte em potencial de hidrocarbonetos (TAIOLI, 2001; USGS, 2006). Esta é uma rocha rica em querogênio (gerador de cera), um complexo orgânico de composição indefinida, considerado precursor do petróleo e cujos compostos apresentam elevado peso molecular (CHAVES, 1975; PIMENTEL *et al.*, 2007). O volume de óleo contido no xisto compreende cerca de 7% do volume da rocha (PIMENTEL *et al.*, 2007).

Os “xistos” são originários da sedimentação e decomposição conjunta através dos tempos de matéria orgânica vegetal (principalmente algas), com argilas e carbonatos, em regiões de águas tranquilas, salgadas ou doces (COSTA NETO, 1980).

Os depósitos de folhelho pirobetuminoso estão distribuídos em diversas partes do planeta (figura 3). Eles apresentam idades geológicas que se estendem do Cambriano ao Terciário e podem ocorrer como pequenos depósitos com pouco ou nenhum valor econômico ou depósitos gigantes, cuja quantidade de óleo é muitas vezes superior à obtida em alguns poços de petróleo (USGS, 2006; PIMENTEL *et al.*, 2010).



**Figura 3:** As maiores reservas mundiais de rochas oleíferas. Fonte: <http://www2.petrobras.com.br/minisite/refinarias/petrosix/portugues/oxisto/index.asp>. Acesso em: 25/04/2010.

No Brasil há ocorrências de xisto com diferentes idades geológicas. Destes depósitos, os que têm recebido maior destaque são: a Formação do Vale do Paraíba, que apresenta sua origem no Terciário e está localizada no nordeste no estado de São Paulo; e a Formação Iratí, com origem no Permiano e que compreende os estados brasileiros de São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, chegando até o Uruguai (USGS, 2006). A Formação Iratí é a segunda maior reserva do xisto conhecida no mundo e a maior do Brasil (CHAVES E VASCONCELOS, 2006; PIMENTEL *et al.*, 2008). Além disto, esta formação é a que apresenta as condições mais favoráveis ao aproveitamento econômico dos seus recursos devido a sua acessibilidade e distribuição (USGS, 2006).

Com relação à mineralogia, COSTA NETO (1980) aponta como os principais minerais encontrados no xisto proveniente do Iratí as argilas (caulinita, illita, montmorilonita), calcita, chamosita, dolomita, feldspato, lepidocrocita, pirita, quartzo e siderita. STACHIW (2008) encontrou ainda albita e clorita. Devido à abundância de pirita (4-5%), este xisto constitui a reserva mais importante de enxofre do Brasil (COSTA NETO, 1980). Os grupos químicos de superfície do folhelho do Iratí, identificados por STACHIW (2008) são grupos ácidos (fenólicos, lactônicos e

carboxílicos), grupos básicos além de certa indicação de anéis aromáticos mononucleares.

Ainda que os depósitos de xisto sejam amplamente distribuídos no mundo, somente em alguns locais, encontram-se em atividade unidades para aproveitamento comercial dos seus recursos para obtenção de óleo ou produção de energia (PIMENTEL *et al.*, 2008). Dentre esses países, o Brasil se destaca como detentor da tecnologia mais avançada para extração do óleo do xisto da formação Irati e a Unidade de Industrialização de Xisto no nosso país está localizada em São Mateus do Sul, no estado do Paraná (SANTOS, 1975 *apud* FERNANDES-MACHADO E MIOTTO-BIGATÃO, 2007; TAIOLI, 2001; PIMENTEL *et al.*, 2008).

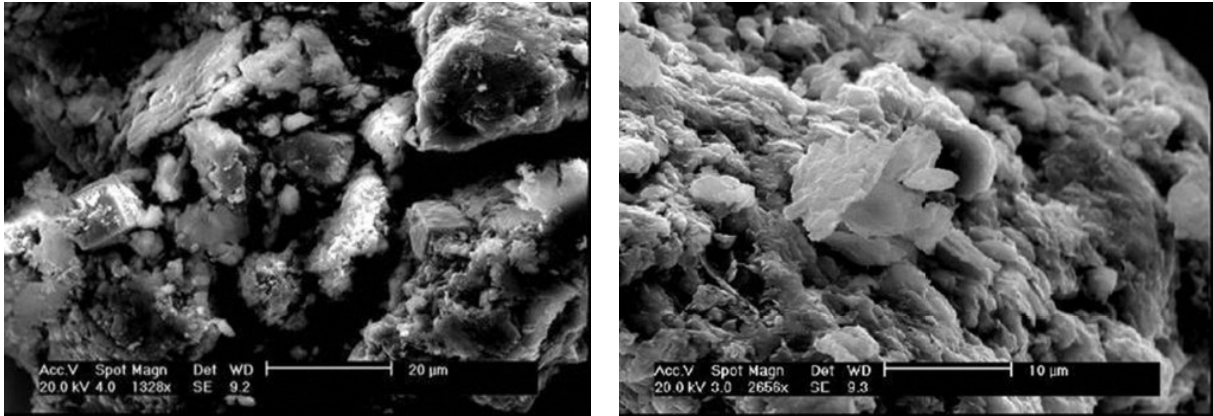
Uma vez que a extração do querogênio não é obtida facilmente, os métodos mais utilizados para separá-lo da rocha são a retortagem, a combustão ou a liquefação (PIMENTEL *et al.*, 2007). No Brasil, a extração comercial deste complexo é realizada através da pirólise do folhelho, ou seja, do aquecimento no intervalo 200 - 500 °C em atmosfera inerte (sem oxigênio). Este método de retortagem é conhecido como “Processo PETROSIX<sup>®</sup>”. Este processo gera uma massa de gás e vapor - que é fracionada por condensação, resultando em uma solução aquosa (água de xisto), óleo combustível, nafta, gás combustível, gás liquefeito e enxofre – e subprodutos, dos quais se destaca um resíduo sólido contendo carbono conhecido como xisto retornado (PIMENTEL *et al.*, 2008; COGO, 2008). Este resíduo pode retornar à mina para recuperação da área minerada, sendo utilizado na reposição topográfica seguida pelo recobrimento com argila e solo vegetal original (FERREIRA, 2009).

Atualmente, por meio da utilização de uma tecnologia única licenciada junto ao Instituto Ambiental do Paraná (IAP) e Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), o processo patenteado pela Petrobras (Processo PETROSIX<sup>®</sup>) foi modificado para o aproveitamento energético de pneus usados e inservíveis no processamento do xisto. Desde que a tecnologia foi implantada, em maio de 2001, a Unidade de Negócio da Industrialização do Xisto (SIX) promoveu a reciclagem de mais de nove milhões de pneus. O volume de pneus adicionado corresponde a 5% do volume total de xisto processado (*site* PETROBRAS/SIX a; *site* AMBIENTE BRASIL).



Assim como a rocha original, o xisto retortado apresenta aluminossilicatos (argilominerais), como principais constituintes (PIMENTEL *et al.*, 2010). Além do elevado teor de silício (57%) apresenta ainda elementos como fósforo, cálcio, magnésio e enxofre. Ele é rico em micronutrientes e possui cadeias carbônicas fossilizadas, tratando-se de um material quelatizado naturalmente (PRADO, 2008). Os vários grupos funcionais presentes neste resíduo sólido são de fundamental importância para estudos de sorção, uma vez que muitos deles atuam como sítio ativo para íons metálicos (PIMENTEL *et al.*, 2006; PIMENTEL *et al.*, 2007). A composição química do xisto retortado é composta em sua maioria por óxidos ácidos, básicos e anfóteros, e que garantem na superfície do mesmo a presença de grupos ativos (PIMENTEL *et al.*, 2007; PIMENTEL *et al.* 2010). Dentre estes grupos funcionais, os principais para a remoção de metais são os grupos silanol ( $\equiv\text{Si-OH}$ ), aluminol ( $\equiv\text{Al-OH}$ ), hidroxílicos (OH) e o carboxílico (-COOH) da matéria orgânica (PIMENTEL *et al.*, 2006, BRADL, 2004). O oxigênio desses grupos é considerado uma forte base de Lewis por causa da presença do par de elétrons livres, podendo formar um complexo de coordenação com entidades químicas elétron-deficiente, com os íons metálicos (PIMENTEL *et al.*, 2006). Os grupos superficiais aluminol ( $\equiv\text{Al-OH}$ ) e silanol ( $\equiv\text{Si-OH}$ ) quando desprotonados ( $\equiv\text{Si-O}^-$  e  $\equiv\text{Al-O}^-$ ) ligam-se a metais pesados na forma de complexos superficiais estáveis (BRADL, 2004).

O caráter poroso do material e sua heterogeneidade podem ser observados na figura 4, onde também são evidentes as partículas com placas lamelares características dos argilominerais. As regiões porosas são favoráveis ao fenômeno de adsorção, além de ser um indicativo de área superficial considerável (PIMENTEL *et al.*, 2006).



**Figura 4:** Microscopia eletrônica de varredura do xisto retornado. Fonte: PIMENTEL *et al.*, 2006.

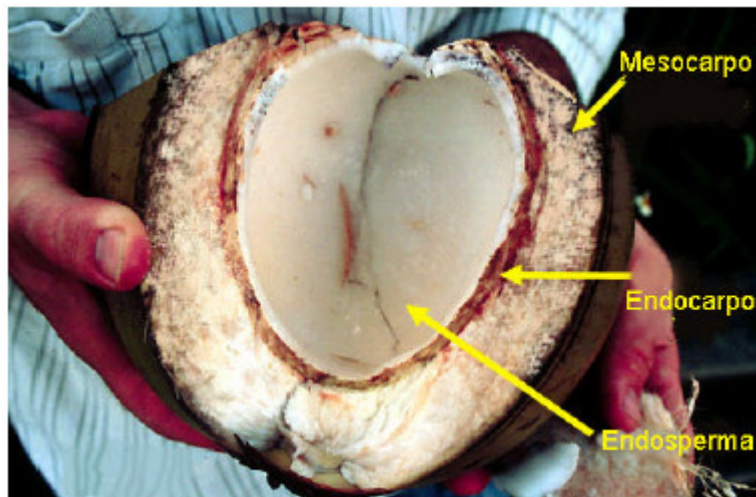
Embora ele possa retornar à mina para recuperação da área minerada, a disposição final do xisto retornado é considerada o principal problema para a indústria de beneficiamento do minério (PRADO 2008). Isto porque, no processo de retortagem de xisto para a produção de óleo, há um aumento no volume do rejeito, fazendo com que ainda haja necessidade de maior superfície para a disposição (EASAC, 2007). Além disso, os poluentes contidos no xisto retornado podem lixiviar e contaminar os recursos hídricos superficiais e subterrâneos. No entanto, alguns estudos têm levantado a possibilidade de reaproveitamento do xisto retornado para síntese de zeólitas, como fonte de nutrientes na agricultura e na sorção de poluentes orgânicos e inorgânicos (PEREIRA E VITTI, 2004; FERNANDES-MACHADO E MIOTTO-BIGATÃO, 2007; PIMENTEL *et al.*, 2006; BAGGIO *et al.*, 2007; site PETROBRAS/SIX b).

### 2.5.2 O coco e o pó da casca do coco

O coqueiro (*Cocos nucifera* L.) é cultivado e utilizado na Índia e na Ásia continental há pelo menos 3.000 anos e chegou ao Brasil pela colonização portuguesa. As regiões de maior produção de coco são: o arquipélago malaio, os países do sudoeste da Ásia, a Índia, Sri Lanka, ilhas do Pacífico e países da América Central e do Sul (PARROTTA, 1993). DE CANDOLE (1895), reuniu argumentos em favor de sua origem asiática, tais como correntes marítimas, rotas de navegantes e diversidade de nomes comuns encontrados na Ásia. No entanto,

alguns estudiosos acreditam que este vegetal originou-se no sudoeste do Pacífico (SIQUEIRA *et al.*, 2002). A dispersão do coqueiro ocorreu do sudeste asiático para a Índia e posteriormente para o leste africano, sendo levado para o oeste africano após a descoberta do Cabo da Boa Esperança e daí para as Américas e toda área tropical da Terra (PURSEGLOVE, 1975).

O coco é formado pelo pericarpo (parte do fruto que envolve a semente) e pela semente. O primeiro subdivide-se em epicarpo, a “casca verde” do fruto; mesocarpo, a parte mais desenvolvida e com muitas fibras; e endocarpo, a casca dura em torno da semente comestível. A segunda subdivide-se em tegumento, camada fina de cor marrom que protege a semente; e albúmen ou endosperma, formado pela água e pela parte comestível sólida do coco (figura 5). (VIDAL, 1986; RAVEN *et al.*, 2007).



**Figura 5:** Diferentes partes do coco. O Epicarpo e o tegumento não foram indicados por setas. Fonte: PINO, 2005.

A casca de coco é constituída por uma fração de fibras e outra fração denominada pó, que se apresenta agregada às fibras (ROSA *et al.*, 2001a).

Os principais produtos obtidos a partir do fruto do coqueiro são: a água de coco verde; o óleo, utilizado na indústria dos cosméticos; a copra seca, usada na alimentação do gado; a fibra, utilizada para a produção de tapetes, colchões, pincéis, vassouras e bolsas; a casca de coco, utilizada para fazer diferentes utensílios como canecas, colheres, vasos, etc., assim como para fazer carvão ativado de alta qualidade (PINO, 2005).

De acordo com Organização de Alimentos e de Agricultura das Nações Unidas - FAO (2010) o Brasil foi o quarto maior produtor de coco no ano de 2008. No nosso país, o coco é consumido tanto maduro quanto verde. No primeiro caso, as cascas, resíduo do processamento do coco maduro (coco seco), são largamente utilizadas no beneficiamento de fibras, combustível para caldeiras, manufatura de cordoalha, tapetes, estofamentos e capachos (CEMPRE, 1998 *apud* ROSA *et al.*, 2001a, 2001b). Já no caso do coco verde, tanto a alta umidade (cerca de 85%) quanto as características da fibra desencorajam algumas aplicações usualmente empregadas com a casca do coco seco (ROSA *et al.*, 2001a, 2001b).

A composição química da casca de coco verde depende de vários fatores que influenciam o crescimento da planta e a produção do fruto, sendo os principais a fonte de plantio, a época do ano e a quantidade de chuvas (KÄMPF e FERMINO, 2000). A casca do coco é rica em celulose, hemicelulose e lignina. A celulose é definida como um polímero da glicose, assim elevados conteúdos de glicose representam elevados teores de celulose. De forma similar, elevados conteúdos de xilose indicam elevados teores de hemicelulose. Já a lignina é uma substância polimérica que age como aglutinante mantendo as cadeias de celulose unidas; a combinação de ambas confere as plantas resistência e flexibilidade (PINO, 2005). Na tabela 1 são apresentados os resultados de uma análise química típica da casca de coco verde do Estado do Ceará apresentada por ROSA *et al.* (2001a).

**Tabela 1:** Composição química da casca do coco verde produzido no Estado do Ceará. M.O.= Matéria orgânica. Fonte: ROSA *et al.* (2001a).

<b>N</b>	<b>P</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Mg</b>	<b>Na</b>	<b>Fe</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Mn</b>	<b>M.O.</b>
g/kg						mg/kg				
6,52	1,42	11,5	6,80	1,79	12,5	1973,0	6,6	31,8	23,3	72,58

Uma vez que a produção de coco no Brasil é bastante elevada e como cerca de 80 a 85% do peso bruto do coco verde representa lixo (cascas), isto traz um sério problema ambiental que é agravado nos centros urbanos. Por ser um material de difícil descarte, os resíduos do coco são enviados para lixões e aterros sanitários (CARRIJO, 2002; ROSA *et al.*, 2001a). Além disto, este resíduo é de difícil decomposição, podendo levar mais de oito anos para sua completa degradação (ROSA *et al.*, 2001a). Em sua dissertação de mestrado, SILVEIRA (2008) faz uma

revisão dos principais impactos causados pela disposição do resíduo do coco verde, tais como: a grande demanda de área, já que este tipo de resíduo ocupa muito espaço nos aterros; a proliferação de vetores devido ao acúmulo de água nas cascas e a oferta de alimento no lixo; a emissão de gás metano devido a decomposição do resíduo e o impacto visual. Portanto, o processamento e a utilização da casca do coco verde apresentam grande importância sócio-econômica-ambiental. Além disto, seu aproveitamento pode se transformar em uma fonte alternativa de lucro para os sítios de produção (ROSA *et al.*, 2001b; SANTOS, 2007).

A Embrapa Agroindústria Tropical, com sede em Fortaleza/CE, em parceria com a metalúrgica FORTALMAG, desenvolveram um conjunto de equipamentos, composto por um triturador, uma prensa e um classificador, conectados de forma contínua, para beneficiamento da casca de coco verde e obtenção de fibra e pó (VERAS, 2007 *apud* SILVEIRA, 2008).

O aproveitamento das cascas de coco vem sendo feito em alguns estados brasileiros a exemplo do Pará, Ceará e Rio de Janeiro. Empresas automobilísticas, de beneficiamento do coco, a Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias – EMBRAPA, Universidades Federais e Estaduais, dentre outros, estão investindo em pesquisas visando o aproveitamento das cascas de coco verde (SILVEIRA, 2008).

Após o processamento, os resíduos do coco verde podem ser aproveitados em diversos ramos da economia: Na agricultura, o pó da casca do coco verde, rico em potássio, pode usado como agente condicionante do solo (para retenção de água e como composto orgânico); outro uso é como material como substituto da turfa – material orgânico fossilizado – cuja exploração vem afetando o ecossistema (SANTOS, 2007). CORREIA e outros (2003) utilizaram do pó do coco verde e maduro na formulação de substrato para a formação de mudas enxertadas. Juntamente com adição de nutrientes, o pó da casca do coco verde foi usado como substrato agrícola no cultivo sem solo de várias espécies como, hortaliças, flores e tomate por CARRIJO e outros (2002), enquanto sua fibra foi estudada como substrato para o cultivo de e abóbora por HIGUTI e outros (2010).

Na indústria, os possíveis tipos de aproveitamento dos resíduos do coco verde também podem ser diversos: Produção de enzimas através da casca toda

verde (COELHO *et al.*, 2001); produção de isolante térmico e acústico, através da adição da fibra ao aglomerado de cortiça expandido (SALVADOR, 2001); na fabricação de “telhas ecológicas” (fibra de coco verde com polpa de papel reciclado e uma impermeabilização com cimento asfáltico) e de chapa de partículas (aglomerados, feito da substituição parcial da madeira por fibras de coco verde) (PASSOS, 2005); compósitos de propileno (adição da fibra do coco verde em matrizes poliméricas) (ISHIZAKI *et al.*, 2006); pastas cimentíceas pelo aproveitamento do pó da casca do coco verde (SOUZA *et al.*, 2007); produção de briquetes com a fibra e o pó da casca do coco verde como alternativa para o fornecimento de energia, (*site* BIOMAX; SILVEIRA 2008); produção de mantas e retentores de sedimento para recuperação de áreas degradadas com as fibras de coco são (*site* DEFLORE); na geração de materiais plásticos com propriedades adequadas para aplicações práticas e com tempo de decomposição reduzido (utilização da fibra de coco como carga para o PET (*site* EMBRAPA AGROINDÚSTRIA TROPICAL).

Além destas aplicações, o uso do pó da casca do coco como material bioissorvente de metais também vem sendo avaliado. PINO (2005) analisou o potencial do pó de casca de coco no processo de bioissorção de metais através de testes em batelada e da caracterização do pó da casca do coco verde por microscopia eletrônica de varredura. Suas análises indicaram a presença dos elementos potássio, magnésio e sódio, espécies que podem influenciar em processos de troca iônica. Além destas espécies, também foi observada uma grande quantidade de silício, provavelmente devido à um grande conteúdo de  $\text{SiO}_2$ , o que implica em um material com uma boa resistência mecânica e um teor de cinzas elevado (TARLEY e ARRUDA, 2004). Os resultados mostram ainda que a casca de coco verde apresenta as características apropriadas para o processo de bioissorção de cádmio, cromo (III) e cromo (VI) e que pode ser utilizada como uma alternativa aos processos clássicos de detoxificação de efluentes. Esta autora concluiu que a morfologia porosa da casca de coco facilita a remoção dos metais em solução, devido à sua superfície irregular permitindo a adsorção dos metais nas diferentes partes deste material.

Outro teste de bioissorção em batelada foi realizado por PRADO (2008). Dentre as biomassas testadas (bagaço de cana, palha de coco, pó da casca de coco

e *Sargassum* sp.), o melhor resultado foi obtido com o uso da alga *Sargassum* sp. ( $q_{\text{máx}} = 6,32 \text{ mg/g}$ ), seguido do pó da casca de coco verde, apresentando um valor de captação máxima ( $q_{\text{máx}}$ ) para  $\text{As}^{+3}$  de  $6,10 \text{ mg/g}$ . Este resultado demonstra potencial de uso deste biomaterial para testes em sistemas contínuos, tendo em vista a sua aplicação para remoção de contaminantes de efluentes industriais, incluindo óleo e metais.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste estudo foram avaliados sistemas de sorção contínuos em colunas de leito fixo, nos quais foram testados dois materiais sorventes distintos: o xisto retornado e o pó da casca do coco verde. A escolha destes materiais baseou-se nos resultados dos experimentos realizados por PRADO (2008), que tinha como objetivo o aproveitamento do xisto retornado e a construção de isotermas de captação para diferentes biomassas.

#### 3.1 PROCEDÊNCIA DO MATERIAL SORVENTE E DO EFLUENTE

O resíduo mineral utilizado, o xisto retornado, foi proveniente de uma unidade de beneficiamento do minério de xisto enquanto o resíduo agrícola, o pó da casca do coco processado pelo Laboratório de Bioprocessos da EMBRAPA Agroindústria Tropical (Fortaleza, CE), foi cedido pelo CETEM. O processamento do coco para obtenção do pó envolveu uma seqüência de operações incluindo as etapas de dilaceração, pré-secagem, moagem/ trituração, prensagem e classificação (ROSA *et al.*, 2001a e b).

Durante os ensaios, utilizou-se como afluente do sistema o efluente de uma empresa de beneficiamento do minério de xisto, o qual apresentava contaminação por arsênio e óleo. Tal efluente, que fora armazenado em bombonas de 10L no local de origem, foi previamente homogeneizado em uma bombona de 100L para sua utilização nos ensaios. Neste efluente foi realizada uma caracterização básica por um laboratório externo, na qual foram medidos os seguintes parâmetros, além de As (mg/L) e O&G totais (mg/L) avaliados neste estudo: Sólidos dissolvidos totais (mg/L), sólidos dissolvidos fixos (mg/L), sólidos dissolvidos voláteis (mg/L), sólidos sedimentáveis (mL/L), sólidos suspensos totais (mg/L), sólidos suspensos fixos (mg/L), sólidos suspensos voláteis (mg/L), pH, DQO (mg O<sub>2</sub>/L), fosfatos (mg/L), índice de fenóis (mg/L), nitrogênio amoniacal (mg/L), nitrogênio total (mg/L), sulfetos (mg/L) e mercúrio (mg/L). Entretanto, por ser um efluente real, os valores destes parâmetros podem variar.



### 3.2 PREPARO DO MATERIAL SORVENTE

Ambos os materiais sorventes foram previamente peneirados no sistema ROTUP em peneiras da série Tyler, sendo recolhidas as frações com granulometria entre 1,68-0,84 mm (10-20 mesh) assim como realizado por PRADO (2008). Para o pó da casca do coco, esta deve ser considerada uma granulometria inicial, uma vez que houve a necessidade do pré-tratamento relatado a seguir.

Uma vez que não havia informações a respeito do preparo do pó da casca do coco verde para uso em experimentos de sorção em colunas de leito fixo, foi necessário um teste preliminar para verificar a viabilidade de uso deste material sorvente em um sistema contínuo, utilizando a metodologia descrita por PRADO (2008). Durante este teste, foi constatada a necessidade de algumas alterações nesta metodologia além da inclusão de uma etapa de pré-tratamento do pó da casca do coco verde. Isto ocorreu devido à formação de uma camada relativamente grossa de partículas no fundo da coluna de vidro durante a montagem do sistema, criando resistência ao fluxo ascendente do líquido durante a operação e, após algumas horas, interrompendo o mesmo. Deste modo, para o pré-tratamento do pó da casca de coco verde, uma determinada quantidade deste resíduo foi misturada em um Becker a uma quantidade de água purificada pelo sistema Milli-q (aproximadamente duas vezes a medida do seu volume). Em seguida, o recipiente foi coberto por filme de PVC e deixado a temperatura ambiente por 24h. Após este período, o resíduo que não decantou (flutuante), a ser utilizado nos experimentos, foi removido cuidadosamente de modo a evitar a ressuspensão das partículas depositadas e seu excesso de água foi drenado em uma peneira. Posteriormente, a massa drenada foi seca em estufa a 55°C por 24h. Este material foi então pesado e reservado para a montagem da coluna. A massa de partículas depositadas formava uma espécie de lama de coloração quase negra no fundo do recipiente e representava cerca de 50% da massa do material sorvente medida antes do pré-tratamento.

### 3.3 SISTEMA CONTÍNUO

### 3.3.1 Montagem das colunas

Os experimentos foram realizados em colunas tubulares de vidro (68,0 cm x Ø3,0 cm) recheadas com o material sorvente previamente peneirado. Durante a montagem, o material sorvente foi umedecido na medida em que eram depositados no interior das colunas. Este procedimento foi adotado para evitar a formação de vazios (bolhas de ar) no leito sortivo e, conseqüentemente, de caminhos preferenciais durante a passagem do efluente.

Nos experimentos com o xisto, o leito sortivo foi constituído de 80% em massa do minério e 20% de areia, usada como suporte, de acordo com PRADO (2008).

Nos experimentos com pó da casca de coco verde, as colunas de vidro foram preenchidas com 20% de areia (suporte para base e finalização do recheio) e 80% de pó da casca de coco pré-tratado, previamente umedecido com água Milli-q, 24h antes da montagem da coluna. Tal procedimento foi necessário para evitar o “entupimento” da mesma, em virtude da alta capacidade de expansão das partículas do pó de coco previamente observada, além de evitar a formação de caminhos preferenciais para o efluente.

Os recheios das colunas em todos os ensaios foram montados entre telas de aço inox (no início e no fim da coluna) para evitar arraste de partículas finas.

### 3.3.2 – Caracterização do leito fixo

O leito fixo foi caracterizado através da determinação da granulometria, densidade e porosidade. Os dois últimos parâmetros foram calculados de acordo com MILHOME (2006), na seguinte ordem:

(a) Cálculo da área e do volume da coluna vazia - Utilizando como referência a geometria analítica do cilindro cujas fórmulas são  $A = \pi R^2$ , onde  $A$  é a área do cilindro e  $R$  é o raio da circunferência;  $V_L = Axh$ , onde  $V_L$  é o volume do cilindro e  $h$  é a altura do cilindro.

(b) Obtenção da densidade aparente – No qual uma proveta graduada de 100 ml foi completada com o material sorvente, e este volume conhecido foi então pesado. Os valores obtidos foram usados na fórmula  $\rho_A = m / v$ , onde  $\rho_A$  é a densidade aparente.

(c) Cálculo do volume aparente – É o volume de partículas ( $V_{ap} = ML / \rho_A$ ), calculado a partir da densidade aparente e da massa de material sorvente utilizada na coluna (**ML**).

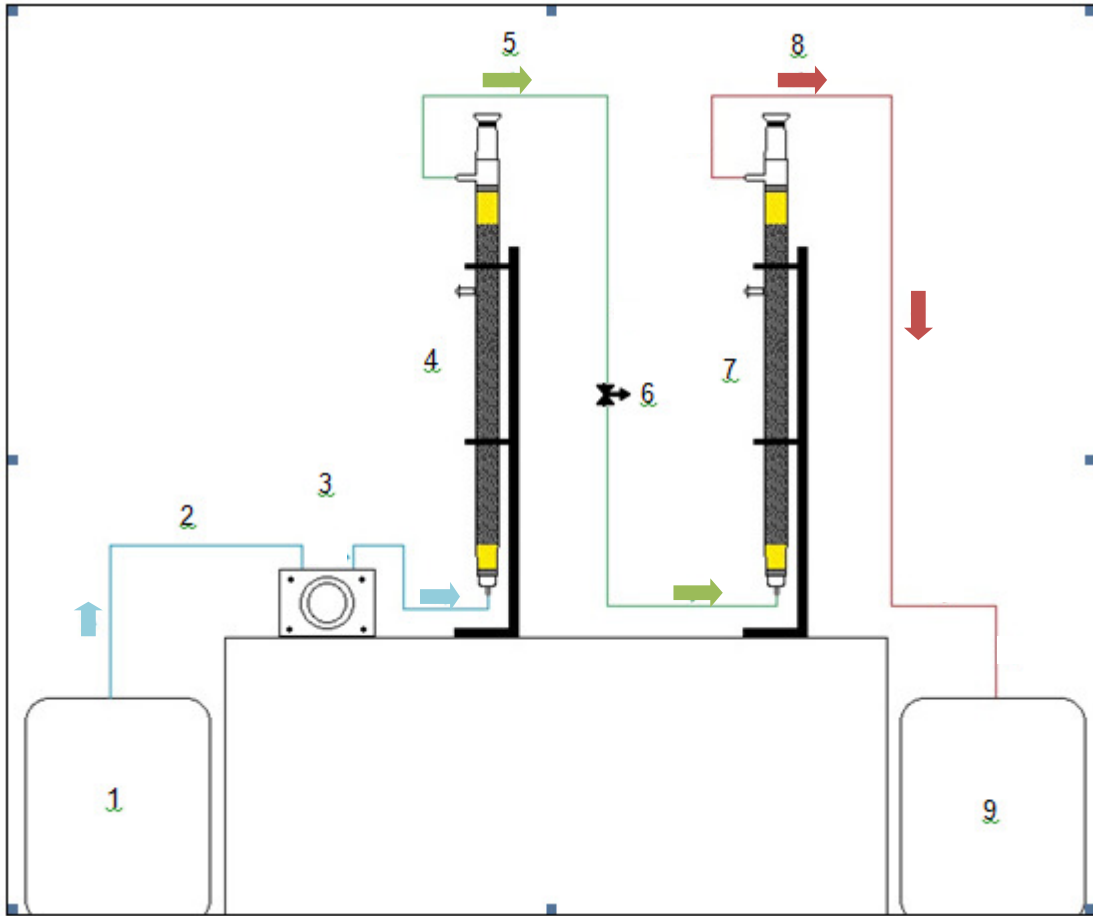
(d) Determinação da densidade de empacotamento do leito -  $\rho_E = ML / VL$ , onde **ML** é a massa total do leito de partículas dentro da coluna e **VL** é o volume total (interno) da coluna vazia.

(e) Cálculo da porosidade do leito - A porosidade do leito ( $\epsilon$ ) representa a fração de vazios dentro da coluna preenchida com o sorvente e é obtida pela fórmula  $\epsilon = 1 - (\rho_E / \rho_A)$ .

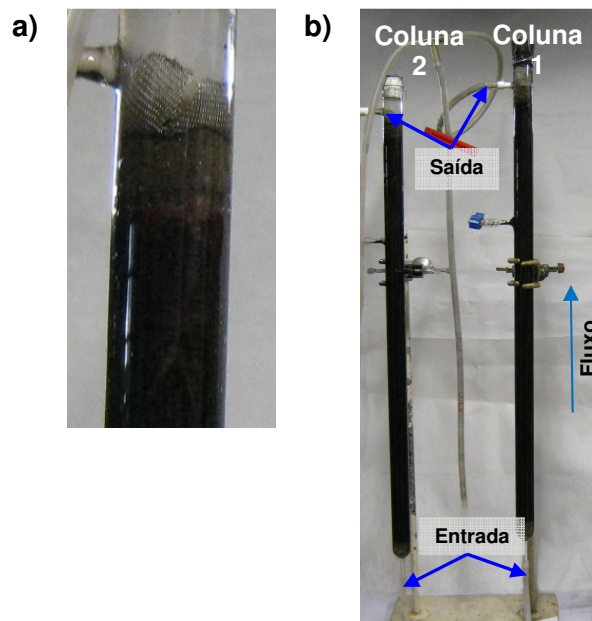
### 3.3.3 Ensaios de sorção

O estudo dividiu-se em duas fases nas quais um material sorvente foi testado por vez: Na primeira fase foi utilizado o xisto retornado e, na segunda, o pó da casca do coco. Em cada experimento, anteriormente ao início da corrida do efluente, o sistema contínuo foi lavado com água purificada pelo sistema Milli-Q. Os ensaios para cada leito sortivo diferente foram realizados em duplicata e as colunas de um mesmo material sorvente foram conectadas em série de modo que o líquido tratado pela primeira coluna alimentasse a segunda.

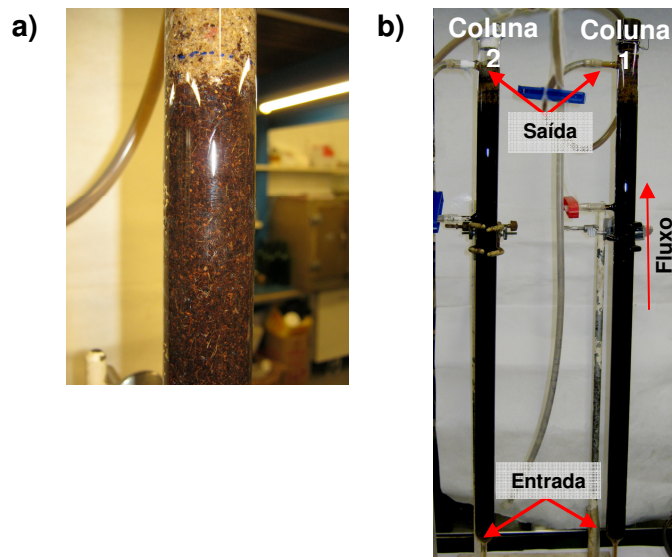
A figura 6 mostra um desenho esquemático do sistema (duas colunas), enquanto as figuras 7 e 8 mostram o sistema real.



**Figura 6:** Desenho esquemático do sistema contínuo contendo duas colunas de leito fixo. 1- Reservatório contendo o afluente (efluente real); 2- Solução contendo As e óleo (efluente real); 3- Bomba peristáltica; 4, 7- Colunas de vidro contendo xisto retortado ou pó da casca do coco verde como leito sortivo e areia como suporte; 5, 8- Solução tratada; 6- válvula para retirada de amostra; 9- Reservatório contendo o efluente tratado.

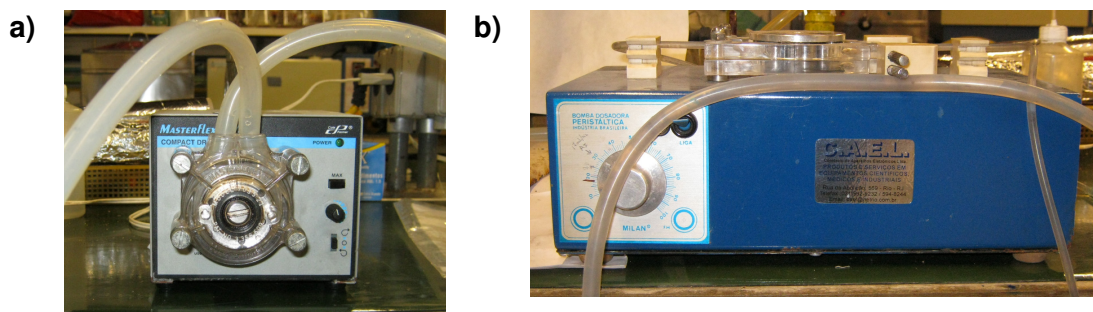


**Figura 7:** Sistema de colunas de leito fixo recheadas com xisto retortado. a) Detalhe do recheio dentro da coluna; b) sistema em funcionamento.



**Figura 8:** Sistema de colunas de leito fixo recheadas com pó da casca do coco verde. a) Detalhe do recheio dentro da coluna; b) sistema em funcionamento.

No primeiro ensaio da 1ª etapa, a alimentação do sistema ocorreu com o auxílio de uma bomba peristáltica MASTERFLEX® Compact Drive Modelo 77200-12 (figura 9a), em fluxo ascendente, com uma vazão variando de 5 a 16 mL/min (média 9,53 mL/min). Já no segundo ensaio da 1ª fase e em toda a 2ª fase, houve a necessidade de substituição desta pela bomba dosadora peristáltica MILAN® Modelo BP-60 devido à falha mecânica (figura 9b). A vazão variou de 7 a 22 mL/min (média 13,15 mL/min) no segundo ensaio da 1ª fase e 10 a 16 mL/min (média 13,14 mL/min) na 2ª fase.



**Figura 9:** Bombas peristálticas: a) MASTERFLEX®; b) MILAN®.

Após a percolação do efluente pelo sistema, alíquotas foram coletadas pelo topo das colunas a temperatura ambiente a partir da segunda hora de operação do sistema, com intervalo de uma hora entre cada coleta. O tempo total de operação do

sistema durante os experimentos foi de 9 horas, exceto no primeiro ensaio com o xisto retornado, devido a problemas operacionais.

A partir destas alíquotas, foram realizadas a quantificação dos contaminantes e a determinação dos valores de pH, tendo em vista a detecção de possíveis alterações destes valores.

Todas as amostras foram armazenadas na geladeira (temperatura de 4 °C) em frascos de vidro âmbar após serem acidificadas com HNO<sub>3</sub> para quantificação de Arsênio e HCl para quantificação de Óleos e graxas. Para cada ponto de coleta foi possível a obtenção de duas amostras, uma por contaminante, já que a vazão alcançada pelo sistema não permitiu a coleta de volumes suficientes para amostragem em duplicata sem prejudicar o intervalo de tempo.

### 3.4 ANÁLISE DOS SISTEMAS DE SORÇÃO

A análise do desempenho dos sistemas contínuos é baseada na construção de curvas de ruptura (“breakthrough”), que demonstram a concentração final dos contaminantes presentes no efluente processado em função do tempo. Para a avaliação dos sistemas em questão foram utilizados como ponto de ruptura os valores de concentração máximos permitidos de poluentes estabelecidos para descarte de efluentes em corpos receptores pela Resolução CONAMA 430/2011, cujos valores são 0,5 mg/L para arsênio e 20 mg/L para óleos e graxas. Este último teve como base o limite máximo permitido para óleo mineral da supracitada Resolução.

A partir desta curva é possível identificar o “tempo de ruptura”, ou seja, o tempo requerido para o efluente alcançar a concentração máxima permitida, além do tempo de saturação, que é o tempo necessário para o esgotamento da coluna (quando a concentração de saída se iguala à de entrada) (FERREIRA, 1998).

O desempenho dos sistemas foi avaliado ainda quanto ao uso de uma única coluna de leito fixo e de duas colunas interligadas em série, com amostragem após percolação por uma e após percolação por duas colunas.

### 3.5 QUANTIFICAÇÃO DOS CONTAMINANTES

A quantificação das concentrações finais dos contaminantes nas amostras foi efetuada por laboratório externo. Para a determinação da concentração de arsênio foi utilizado o método US EPA 6010, que utiliza “Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente” para determinação de elementos traço em soluções, após digestão ácida das amostras. O limite de detecção do método foi de 0,002 mg/L e o limite de quantificação foi de 0,005 mg/L. Já a determinação do teor de óleos e graxas residuais nas amostras foi feito pelo método US EPA 1664A, método que utiliza n-hexano como solvente para a extração e gravimetria como método quantitativo em matrizes aquosas, sendo o limite de detecção do método de 1,00 mg/L e o limite de quantificação de 3,00 mg/L.

Uma vez que o volume de solução solicitada pelo laboratório externo para análise de óleos e graxas era dez vezes superior ao volume máximo que poderia ser retirado do sistema sem comprometer o intervalo de tempo entre as coletas, as amostras não foram feitas em réplicas e portanto os resultados de concentração final tanto do metal quanto de O&G apresentados neste estudo podem estar sujeitos a erro.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Alguns resultados de sorção metálica em biomassas utilizando reatores contínuos de leito fixo já foram previamente descritos para análise da curva de ruptura, para avaliação da capacidade sortiva e para a modelagem de sorção, apresentando bons resultados (JEON *et al.*, 2009; HAQUE *et al.*, 2007; NAJA e VOLESKY, 2006). Já os contaminantes orgânicos (hidrocarbonetos), mesmo em pequenas quantidades, são difíceis de serem removidos por este tipo de processo (BRAGA *et al.*, 2005).

A seguir são apresentados os resultados dos ensaios de sorção com sistema contínuo em colunas de leito fixo utilizando o xisto retortado e o pó da casca do coco verde como materiais sorventes. Este tipo de configuração foi escolhida porque o estudo visa à implementação deste processo em ambiente real e o processo de sorção é preferencialmente operado em uma base de fluxo contínuo (NAJA e VOLESKY, 2008). Isto acontece devido a várias vantagens, como altos rendimentos operacionais e certa facilidade para o aumento da escala a partir de ensaios em escala de laboratório. Normalmente altos valores de remoção podem ser alcançados em uma única etapa (VALDMAN e LEITE, 2000) e o aumento de escala para vazões maiores seria obtido multiplicando o número de colunas, que poderiam operar em paralelo (VOLESKY, 2007).

A caracterização básica do afluente utilizado nos ensaios de sorção, que corresponde ao efluente de uma indústria de beneficiamento de xisto encontra-se na tabela 2. O valor de óleos e graxas totais desta amostra em especial variou de 12,40 mg/mL (valor inferior ao limite de lançamento estabelecido pelo CONAMA – 20 mg/L) e 61 mg/L. Já a variação encontrada para o teor de arsênio foi mínima, sendo de 46,88 mg/L a 52,45 mg/L.



**Tabela 2:** Caracterização básica do efluente real utilizado.

<b>Parâmetros</b>	<b>Valores</b>
Sólidos dissolvidos totais (mg/L)	816,0
Sólidos dissolvidos fixos (mg/L)	420,0
Sólidos dissolvidos voláteis (mg/L)	396,0
Sólidos sedimentáveis (mL/L)	N.D
Sólidos suspensos totais (mg/L)	210,0
Sólidos suspensos fixos (mg/L)	22,0
Sólidos suspensos voláteis (mg/L)	188,0
pH	8,3
DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	968,6
Fosfatos (mg/L)	1,2
Índice de fenóis (mg/L)	0,22
Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	182,7
Nitrogênio Total (mg/L)	308,5
Sulfetos (mg/L)	0,02
<b>Óleos e Graxas Totais (mg/L)</b>	<b>12,4 – 61,0</b>
<b>Arsênio (mg/L)</b>	<b>46,88 – 52,45</b>
Especiação do arsênio	As (III) 20% e As(V)80%
Mercúrio (mg/L)	0,01

## 4.1 PRIMEIRA ETAPA – UTILIZAÇÃO DO XISTO RETORTADO COMO MATERIAL SORVENTE

### 4.1.1 Primeiro experimento

O primeiro experimento com o sistema de sorção contínuo utilizando colunas de leito fixo contendo xisto retortado teve duração de oito horas. Isto aconteceu porque, embora o projeto inicial tenha estipulado um tempo de operação de nove horas, problemas operacionais após a oitava hora (sétima coleta de amostras) impediram a continuidade da corrida com o efluente e o experimento foi interrompido. A vazão durante o seu tempo de operação variou de 5 a 16 mL/min, com média de 9,53 mL/min. Já as concentrações iniciais de O&G e arsênio foram 12,40 e 52,45 mg/L, respectivamente. A variação do pH foi mínima, entre 7 e 8 ao longo do ensaio. Os valores da caracterização do sistema são mostrados a seguir (tabela 3).

**Tabela 3:** Propriedades das colunas de leito fixo utilizando xisto retortado como material sorvente. Primeira corrida.

<b>Parâmetro</b>	<b>Coluna 1</b>	<b>Coluna 2</b>
Diâmetro da coluna, D (cm)	3	3
Comprimento do leito sortivo da coluna, L (cm)	60,5	62,5
Área do cilindro, A ( $= \pi R^2$ ) (cm <sup>2</sup> )	7,07	7,07
Volume do Cilindro, V <sub>L</sub> ( $= Axh$ ) (cm <sup>3</sup> )	427,43	441,56
Massa de sorvente na coluna, M <sub>L</sub> (g)	336,75	336,75
Densidade aparente, $\rho_A$ (g/cm <sup>3</sup> )	0,94	0,94
Densidade de empacotamento, $\rho_E$	0,79	0,76
Volume de partículas, V <sub>ap</sub> (cm <sup>3</sup> )	359,77	359,77
Porosidade do leito, $\epsilon$	0,16	0,19
Granulometria (mesh)	10-20	10-20

#### 4.1.1.1 Avaliação da remoção de óleos e graxas

Diferente do esperado, a concentração inicial de óleos e graxas do efluente real foi 12,4 mg/L, ou seja, abaixo do ponto de ruptura (20 mg/L). Ainda assim, houve um bom desempenho da coluna 1 até a segunda hora de operação do sistema, quando o teor de óleos e graxas residual estava abaixo do limite de detecção do método, significando uma remoção de 100% deste contaminante (Tabela 4).

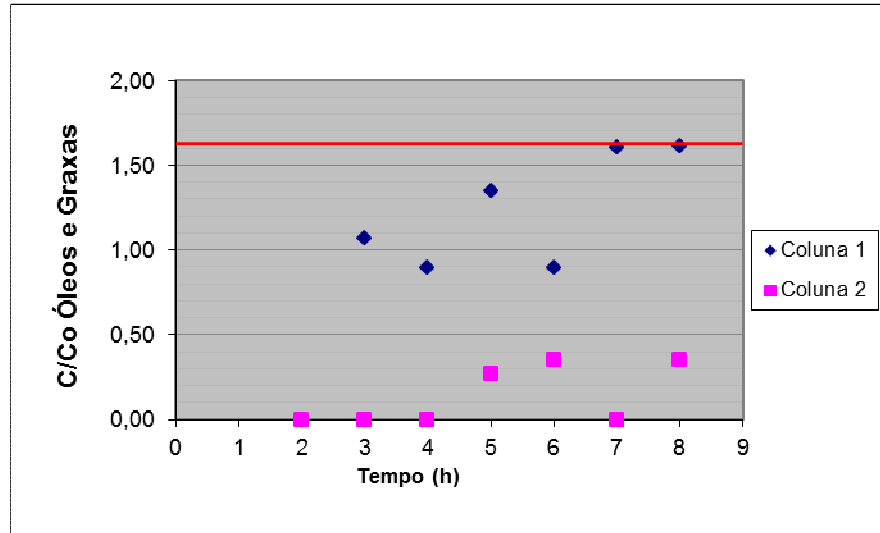
**Tabela 4:** Concentração final de óleos e graxas em um efluente proveniente da Indústria de minério de Xisto, durante a operação do sistema de sorção em colunas de leito fixo, utilizando xisto retortado como material sorvente. Primeira corrida.

<b>Tempo (h)</b>	<b>Conc. de O&amp;G (mg/L)</b>	
	<b>Coluna1</b>	<b>Coluna 2</b>
<b>2</b>	0*	0*
<b>3</b>	13,3	0*
<b>4</b>	11,1	0*
<b>5</b>	16,7	3,3
<b>6</b>	11,1	4,4
<b>7</b>	19,9	0*
<b>8</b>	20,0	4,4

\* Limite de detecção do método = 1,00 mg/L  
Concentração inicial = 12,40 mg/L

As concentrações finais apresentaram uma flutuação a partir de 3 h, oscilando entre valores próximos à concentração inicial, indicando uma possível saturação do sistema. Em 7 horas de operação, quando aparentemente o sistema estabilizou, o

valor máximo de 20 mg/L foi atingido (tabela 4). Esta variação pode ser melhor observada na figura 10.



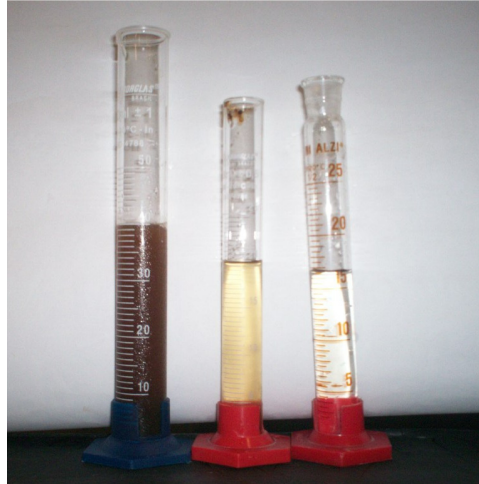
**Figura 10:** Gráfico da concentração de óleos e graxas em sistema contínuo com duas colunas em série, utilizando xisto retornado como material sorvente. Primeiro ensaio. Limite de detecção do método = 1,0 mg/L. Limite de quantificação do método = 3,0 mg/L.  $C_0 = 12,4$  mg/L.

Ao considerar a segunda coluna, até a quarta hora de operação a presença de óleos e graxas não havia sido detectada nas amostras, o que indica uma remoção de 100% deste contaminante. A partir de 5 horas de operação observa-se uma pequena flutuação, abaixo de 5 mg/L e, até 8 horas de operação, o ponto de ruptura ainda não havia sido atingido. O volume de solução tratada em 8 horas foi de 4,57 L (vazão média de 9,53 mL/min) e a porcentagem de remoção de O&G no ponto de 8 horas para a segunda coluna foi de 64,52% ( $C_0 = 12,4$  mg/L;  $C = 4,4$  mg/L).

Ao considerar os resultados tanto o uso de uma quanto de duas colunas no sistema, a flutuação encontrada poderia ser explicada pela grande viscosidade do óleo presente no efluente, o que causava uma má homogeneização do óleo com a água além de uma adesão de parte deste óleo nas paredes do recipiente de armazenamento.

A figura 11 mostra a variação de cor do efluente após a passagem pelas colunas de leito fixo ligadas em série, após 2h de operação do sistema. É possível observar uma redução da intensidade de cor após a passagem por apenas uma

coluna e mais intensamente, tornando-se clarificada, após a passagem pelas duas colunas.



**Figura 11:** Efluente do sistema de sorção com o xisto retortado (após 2h de operação). À esquerda, o efluente bruto (afluente do sistema); ao centro, solução após percolação pela primeira coluna; à direita, efluente após percolação pela segunda coluna (após 2h de operação).

#### 4.1.1.2 Avaliação da remoção de arsênio

A capacidade de retenção de arsênio pelo xisto retortado já havia sido comprovada por PRADO (2008) através de testes em batelada para a construção de isotermas de Langmuir, uma vez que apresentou o terceiro maior valor de capacidade de sorção do metal ( $q_{\text{máx}} = 4,39 \text{ mg/g}$ ) quando comparado aos resultados para bagaço de cana, pó da casca de coco, palha de coco, casca de arroz e *Sargassum* sp. De acordo com PIMENTEL e outros (2010), isto é resultado da presença de óxidos ácidos, básicos e anfotéros, que asseguram, em sua superfície, a presença de grupos ativos com a capacidade de reter metais pesados.

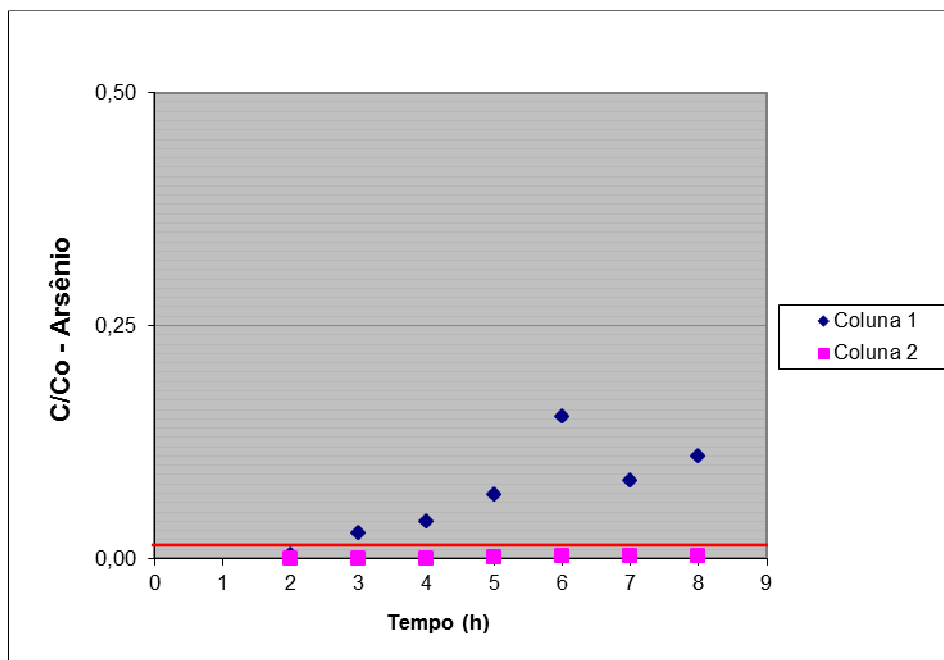
No presente estudo, o perfil de remoção de arsênio total mostrou que o ponto de ruptura da coluna 1 foi alcançado entre duas e três horas de operação do sistema ( $C_0 = 52,45 \text{ mg/L}$ ). Sendo assim, o volume tratado do efluente real foi de aproximadamente 1,14 L para duas horas de operação, a uma vazão média de 9,53 mL/min. O percentual de remoção de arsênio total em 2 h foi de 99,61% ( $C_0=52,45 \text{ mg/L}$ ;  $C = 0,21 \text{ mg/L}$ ) (tabela 5).

A figura 12 apresenta o gráfico de  $C/C_0$  (concentração final/concentração inicial) de arsênio ao longo das 8 horas de operação do sistema. Os valores plotados abaixo da linha vermelha contínua se encontram dentro do limite estabelecido pela resolução CONAMA 430/2011 de 0,5 mg/L.

**Tabela 5:** Concentração final de arsênio em um efluente proveniente da Indústria de minério de Xisto, durante a operação do sistema de sorção em colunas de leito fixo, utilizando xisto retortado como material sorvente. Primeira corrida.

Tempo (h)	Conc. de As (mg/L)	
	Coluna 1	Coluna 2
2	0,21	0,01
3	1,46	0,02
4	2,11	0,02
5	3,61	0,06
6	8,00	0,11
7	4,43	0,13
8	5,74	0,15

\*Limite de detecção do método = 0,002 mg/L.  
Concentração inicial = 52,45 mg/L.



**Figura 12:** Curva de ruptura de arsênio em sistema contínuo com duas colunas em série, utilizando xisto retortado como material sorvente. Primeiro ensaio. Limite de detecção do método = 0,002 mg/L. Limite de quantificação do método = 0,005 mg/L.  $C_0 = 52,45$  mg/L.

Ao ser adicionada a segunda coluna no sistema deste estudo, o ponto de ruptura não fora atingido até a oitava hora de operação do sistema (figura 12). Isto significa um acréscimo no tempo de serviço equivalente à, pelo menos, cinco horas.

O volume de solução tratada até este ponto foi de 4,57L (vazão média de 9,53 mL/min), quatro vezes maior que o volume tratado com uma coluna, dentro do limite considerado. Já o percentual de remoção de As no ponto de oito horas foi de 99,71% ( $C_0=52,45$  mg/L;  $C = 0,15$  mg/L).

Neste ensaio, o xisto retornado foi bastante eficiente para a remoção de arsênio já que apresentou uma redução maior que 99% na 2ª hora para a coluna 1 e não atingiu o ponto de ruptura da coluna 2 em 8 horas de operação.

Além disto, a adição de uma coluna a este sistema triplicou seu tempo de serviço. Portanto, o rápido esgotamento da primeira coluna pode estar relacionado a alta carga do contaminante recebida por ela (cerca de 100 vezes o valor permitido pelo órgão ambiental – Resolução CONAMA 430/2011), que contribuiu para que a segunda coluna funcionasse apenas como polimento para uma carga de metal já altamente reduzida.

PRADO (2008), em seu ensaio preliminar com o xisto retornado utilizando um sistema similar, mas em uma coluna de 4L com dimensões bastante distintas (22,0 cm x Ø16,5cm) e com uma concentração inicial de 2,05 mg/L, oito vezes inferior à concentração utilizada no presente estudo, conseguiu manter a concentração de arsênio residual abaixo de 0,5 mg/L somente na primeira hora de operação do sistema. Entretanto, ao utilizar um frasco Mariotte de 2L (19,0 cm x Ø12,0 cm) e com uma concentração inicial de arsênio de 6,5 mg/L, o teor residual de arsênio ficou abaixo do limite estabelecido pela resolução do CONAMA (430/2011) até a terceira hora de operação do sistema.

#### 4.1.2 Segundo experimento

Neste ensaio, as concentrações iniciais de óleos e graxas e de arsênio do efluente real foram respectivamente 52 e 50,80 mg/L e o tempo total de operação do sistema foi de vinte e oito horas. A média das vazões deste período foi de 13,15 mL/min, com a mínima de 7 e a máxima de 22 mL/min. Neste ensaio, a variação do pH também foi mínima, ficando entre 7 e 8 assim como no primeiro experimento. Na tabela a seguir (**tabela 6**) está apresentada a caracterização do sistema de leito fixo.

**Tabela 6:** Propriedades das colunas de leito fixo utilizando xisto retortado como material sorvente. Segunda corrida.

<b>Parâmetro</b>	<b>Coluna 1</b>	<b>Coluna 2</b>
Diâmetro da coluna, D (cm)	3,0	3,0
Comprimento do leito sortivo da coluna, L (cm)	64,5	64,5
Área do cilindro, A ( $= \pi R^2$ ) (cm <sup>2</sup> )	7,07	7,07
Volume do Cilindro, V <sub>L</sub> ( $= Axh$ ) (cm <sup>3</sup> )	455,69	455,69
Massa de sorvente na coluna, M <sub>L</sub> (g)	323,09	323,50
Densidade aparente, $\rho_A$ (g/cm <sup>3</sup> )	0,94	0,94
Densidade de empacotamento, $\rho_E$	0,71	0,71
Volume de partículas, V <sub>ap</sub> (cm <sup>3</sup> )	345,18	345,62
Porosidade do leito, $\epsilon$	0,24	0,24
Granulometria (mesh)	10-20	10-20

#### 4.1.2.1 Análise da remoção de óleos e graxas

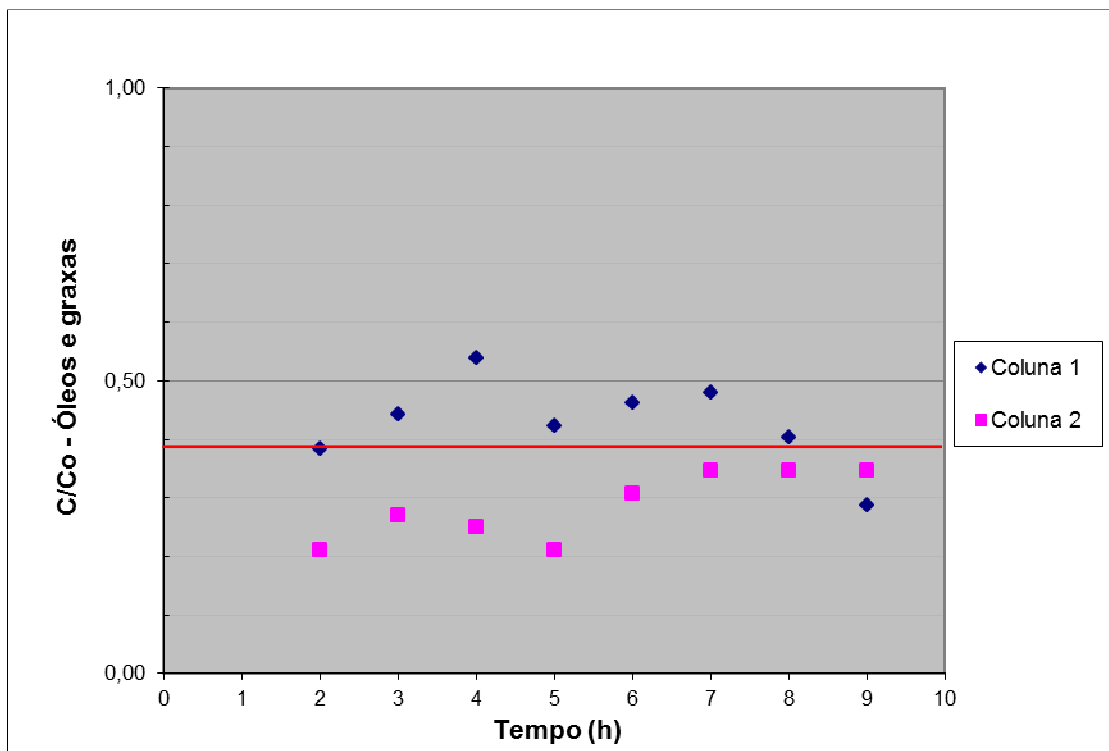
Já na segunda hora de operação do sistema, a concentração final de óleos e graxas da solução após a passagem pela primeira coluna atingiu a concentração máxima estabelecida pelo órgão ambiental CONAMA (ponto de ruptura da coluna – 20mg/L) (tabela 7). A partir de então, o teor de O&G permaneceu flutuando ligeiramente acima deste valor, o que poderia indicar o início do comprometimento do sistema (figura 13). Sendo assim, o volume de solução tratada no período de 9h foi de 7,29L (vazão média de 13,15 mL/min). A percentagem de remoção de óleos e graxas no tempo de 9 horas foi de 71,15% ( $C_0 = 52$  mg/L;  $C = 15$  mg/L).

**Tabela 7:** Concentração final de óleos e graxas em um efluente proveniente da Indústria de minério de Xisto, durante a operação do sistema de sorção em colunas de leito fixo, utilizando xisto retortado como material sorvente. Segunda corrida.

<b>Tempo (h)</b>	<b>Conc. de O&amp;G (mg/L)</b>	
	<b>Coluna 1</b>	<b>Coluna 2</b>
<b>2</b>	20	11
<b>3</b>	23	14
<b>4</b>	28	13
<b>5</b>	22	11
<b>6</b>	24	16
<b>7</b>	25	18
<b>8</b>	21	18
<b>9</b>	15	18

\* Limite de detecção do método = 0,1 mg/L  
Concentração inicial = 52 mg/L

Ao ser adicionada a segunda coluna ao sistema, as concentrações finais de O&G flutuaram abaixo do ponto de ruptura até a nona hora de operação sem atingir o ponto de ruptura. Esta redução nas concentrações finais da solução nas primeiras horas de operação com relação ao sistema com uma única coluna indica uma melhora na eficiência proporcionada por esta adição. Isto foi possível porque uma boa parte da carga de óleos e graxas já havia sido sorvida pela primeira coluna, possibilitando a segunda manter a concentração abaixo do valor estabelecido para descarte. A porcentagem de remoção de óleos e graxas em 9 horas foi de 65,38% ( $C_0 = 52 \text{ mg/L}$ ;  $C = 18 \text{ mg/L}$ ). O volume de solução tratada neste período foi de 7,29L (vazão média de 13,15 mL/min).



**Figura 13:** Gráfico da concentração de óleos e graxas em sistema contínuo com duas colunas em série, utilizando xisto retornado como material sorvente. Segundo ensaio. Limite de detecção do método = 1,0 mg/L. Limite de quantificação do método = 3,0 mg/L.  $C_0 = 52 \text{ mg/L}$ .

Ainda que tenha encontrado um desempenho relativamente inferior quanto ao tempo de operação de seu sistema com uma coluna de xisto retornado e outra de *Sargassum sp* (3h), PRADO (2008) considerou o xisto retornado um excelente material sorvente para o óleo e atribuiu este desempenho ao fato dele ser um minério de porosidade elevada, apresentando uma relativa quantidade de sítios disponíveis.



O xisto retornado também tem se mostrado um bom material sorvente para outro composto orgânico, o fenol. Dados experimentais de testes em batelada conduzidos por BAGGIO e outros (2007) mostram uma adsorção de cerca de 30 % da carga de fenol pelo xisto retornado nas condições do sistema em estudo (sistema em batelada; tempo de equilíbrio de 30h; pH 5-9; granulometria de 0,05-2,36 mm). Também SAPELLI e MADUREIRA (2009), em ensaios de batelada ( $C_0 = 0,5$  a  $4,0$  mg/L; granulometria 81 e  $250 \mu\text{m}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ), concluíram que o xisto retornado é eficiente para a remoção de fenol em meio aquoso. Eles encontraram uma adsorção máxima com tempo de equilíbrio de 120 min e um ajuste à isoterma de Freundlich.

O xisto retornado também foi testado para o tratamento de efluente multicontaminado oriundo da indústria de beneficiamento do xisto. PRADO (2008), ao avaliar a remoção de óleo e arsênio de 100 mL de efluente oleoso, em ensaios de batelada, usando combinações entre xisto retornado, areia e carvão (50g de mistura), verificou que os melhores resultados para a sorção de óleo foram encontrados nos sistemas que apresentavam uma maior quantidade de xisto retornado (40g), indicando que este resíduo possui alta capacidade de remoção de óleo.

#### 4.1.2.2 Análise da remoção de arsênio

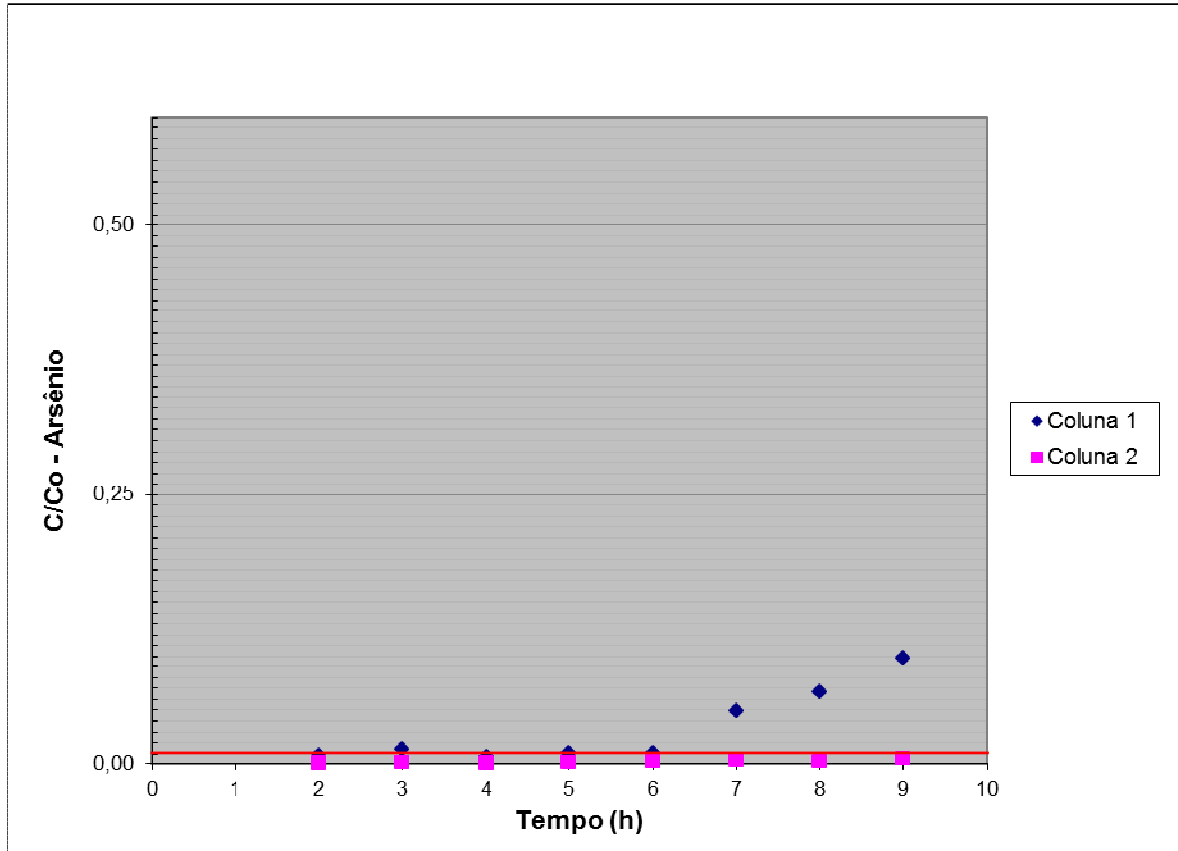
A análise da curva de ruptura do arsênio mostra uma ligeira flutuação em torno do limite exigido pela legislação até a sexta hora de operação da coluna 1 (tabela 8). O volume de solução tratada até este momento foi de 4,73L (vazão média de 13,15 mL/min), com uma porcentagem de remoção de As total na sexta hora de 98,96% ( $C_0 = 50,80$  mg/L;  $C = 0,53$  mg/L).

**Tabela 8:** Concentração final de arsênio em um efluente proveniente da Indústria de minério de Xisto, durante a operação do sistema de leito fixo, utilizando xisto retortado como material sorvente. Segunda corrida.

Tempo (h)	Conc. de As (mg/L)	
	Uma coluna (mg/L)	Duas colunas (mg/L)
2	0,44	0,02
3	0,70	0,06
4	0,39	0,01
5	0,54	0,06
6	0,53	0,12
7	2,48	0,16
8	3,43	0,14
9	5,01	0,22

\* Limite de detecção do método = 0,002 mg/L  
Concentração inicial = 50,80 mg/L

Ao se adicionar uma segunda coluna, o ponto de ruptura passou a ser após as 9h de coleta e não pode ser precisado. Isto pode ser melhor observado através da curva de ruptura construída (figura 14). É possível observar que representa, no mínimo, um aumento de 3 horas no tempo de serviço. A eficiência de remoção do sistema com duas colunas na nona hora foi de 99,57% ( $C_0 = 50,80$  mg/L;  $C = 0,22$  mg/L). Já o volume tratado de efluente até este ponto foi de 7,10L (vazão média de 13,15 mL/min).



**Figura 14:** Curva de ruptura de arsênio em sistema contínuo com duas colunas em série, utilizando xisto retornado como material sorvente. Segundo ensaio. Limite de detecção do método = 0,002 mg/L. Limite de quantificação do método = 0,005 mg/L.  $C_0 = 50,8$  mg/L.

Assim como no primeiro experimento com o xisto retornado, o pH permaneceu entre 7 e 8.

Uma vez que o xisto retornado apresenta argilominerais como principais constituintes (PIMENTEL *et al.*, 2010) é provável que sua estrutura tenha grande relevância quanto ao seu bom desempenho na sorção. Uma boa evidência para esta hipótese pode ser lida na revisão sobre remoção de arsênio de MOHAN E PITTMAN JR. (2007). Esta revisão cita o estudo de Ongley e outros (2001) sobre a remediação de arsênio por “calcário de xisto”, rico em argila, a partir da formação Soyatal em Zimapán, México. Neste estudo, a água nativa posteriormente contaminada experimentalmente ( $C_0 = 0,6$  mg/L de As) foi posta em contato com várias rochas da região Zimapán. Todas as rochas diminuíram a concentração de arsênio da água para valores abaixo do limite de detecção ( $<0,03$  mg / L). A explicação para este desempenho foi a grande quantidade de caulinita e illita presentes na composição do “calcário de xisto”, as quais promovem a sorção de As.

O desempenho de um resíduo da mineração do manganês, o pisolito, como material sorvente na remoção de As de soluções sintéticas e soluções preparadas com águas do Rio das Velhas (MG- Brasil) foi testado por PEREIRA e outros (2007). No sistema de colunas (bureta com 480mm de altura, 9,0mm de diâmetro e 25 ml de capacidade), houve remoção de 4,05% de  $As^{5+}$  (1,41mg de As /1,0g sorvente) de 630 ml da solução aquosa ( $C_0= 50\text{mg/L}$ ) com uso do pisolito; de 11,6% de  $As^{5+}$  (3,51mg de As/ 1,0g sorvente) com uso do pisolito ativado e 4,6% de  $As^{5+}$  (1,51mg de As/ 1,0g pisolito) com a solução preparada com água do rio. Já nos sistemas em batelada (becher de 250 mL), com 100mL de solução a 50 mg/l  $As^{5+}$ , houve 24,7% de remoção (1,29mg de As/ 1,0g sorvente) para pisolito; 58,2% (3,17mg de As /1,0g sorvente) para pisolito ativado e e 27,6% de  $As^{5+}$  (1,42mg de As/ 1,0g pisolito) com a solução preparada com água do rio. Eles concluíram que o pisolito e o pisolito ativado apresentaram afinidades químicas satisfatórias para a remoção de arsênio nos sistemas de coluna e batelada e que o uso da água do rio das Velhas não afetou o desempenho na remoção de As pelo resíduo.

A habilidade do xisto retornado de adsorver outras espécies metálicas, como Fe, Ni, Cu, Cr, Co, Zn, Hg e Pb, foi mostrada nos testes de adsorção em batelada com amostras de água produzida conduzidos por PIMENTEL e outros (2010). Destas espécies, algumas tiveram suas concentrações reduzidas a níveis permitidos pela resolução CONAMA 357/2005 para águas salgadas, e a eficiência desta adsorção foi entre 50 e 70% para Cr, Co, Ni, Cu, e Zn, e maior que 90% para Hg e Pb.

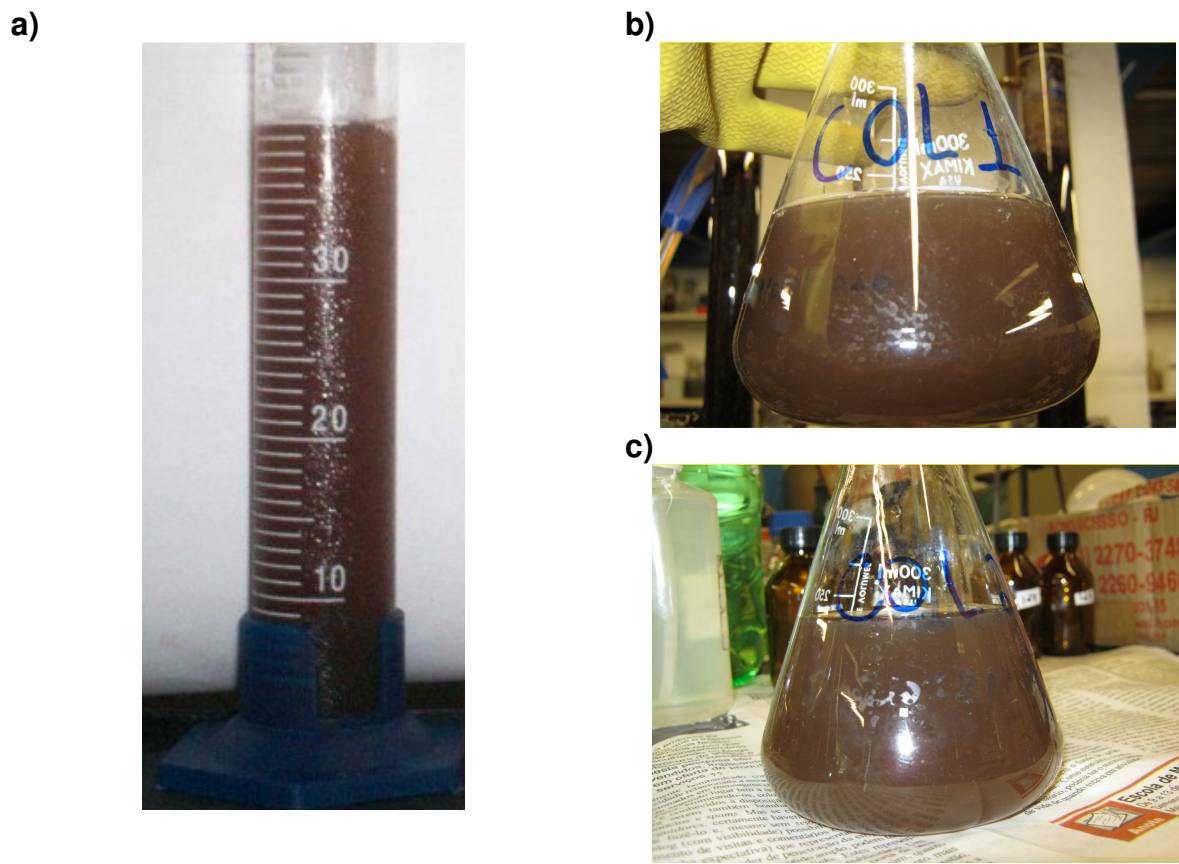
De acordo com os bons resultados encontrados tanto para óleos e graxas quanto para arsênio, pode-se dizer que o xisto retornado é um material sorvente promissor para o tratamento de efluentes derivados do beneficiamento do minério de xisto visando a remoção destes contaminantes, principalmente porque o xisto retornado é um resíduo sólido produzido em grandes volumes pelo próprio processo de beneficiamento. Além de ser aproveitado no próprio processo de recuperação das áreas degradadas, o xisto retornado poderia ser reutilizado em vários ciclos de sorção/ dessorção para a remoção de contaminantes. Entretanto, estudos posteriores fazem-se necessários para a verificação da possibilidade de reuso e do número de ciclos possíveis.

Uma vez que o sistema com duas colunas foi eficiente em manter a concentração de óleos e graxas em torno do limite por um período de 9 horas no segundo ensaio (no qual sua concentração inicial estava cerca de duas vezes e meia superior ao limite de 20 mg/L) e considerando que este sistema também foi eficiente em manter a concentração final de As total inferior ao limite de 0,5 mg/L por 9 horas (mesmo com uma concentração inicial cerca de 100 vezes superior a este limite), o aumento do número de colunas poderá promover um incremento significativo no tempo de operação do sistema, possibilitando o tratamento de volumes ainda maiores que os relatados neste estudo (cerca de 7 L nos melhores resultados).

## 4.2 SEGUNDA ETAPA - UTILIZAÇÃO DO PÓ DA CASCA DO COCO COMO MATERIAL SORVENTE

Ao contrário dos experimentos com o xisto retornado, foi observado neste ensaio uma grande variação no pH. Enquanto a solução inicial apresentou pH inicial entre 7 e 8, as amostras coletadas após a passagem da solução pelo sistema apresentaram pH inicialmente em torno de 5, mas que aumentava progressivamente à medida em que se avançava o tempo de operação do sistema, até chegar a valores próximos à da solução inicial.

Ainda é interessante observar que não houve alteração significativa na cor do efluente após percolação pelo sistema. Isto provavelmente ocorreu porque o próprio pó do coco verde adicionava cor, uma vez que a água Milli-Q usada para lavagem do sistema e para ajuste de vazão antes do início do ensaio passou a apresentar uma tonalidade “caramelada” após percolação pelo sistema (figura 15).



**Figura 15:** Efluente do sistema de sorção com o pó da casca de coco: a) Solução inicial (efluente bruto a ser tratado); b) solução após percolação pela primeira coluna (após 2h de operação).; c) efluente após percolação pela segunda coluna (após 2h de operação).

A vazão variou de 10 a 16 mL/min, com média de 13,14 mL/min . A concentração inicial de óleos e graxas do efluente real foi de 61 mg/L e a concentração inicial de arsênio foi 46,88 mg/L. A caracterização do sistema de sorção será descrita na tabela 9. O ensaio teve duração de vinte e oito horas.

**Tabela 9:** Propriedades da coluna de leito fixo utilizando pó da casca de coco como material sorvente.

Parâmetro	Coluna 1	Coluna 2
Diâmetro da coluna, D (cm)	3,0	3,0
Comprimento do leito sortivo da coluna, L (cm)	62,35	62,5
Área do cilindro, A ( $= \pi R^2$ ) (cm <sup>2</sup> )	7,07	7,07
Volume do Cilindro, V <sub>L</sub> ( $= Axh$ ) (cm <sup>3</sup> )	440,50	441,56
Massa de sorvente na coluna, M <sub>L</sub> (g)	51,57	51,19
Densidade aparente, $\rho_A$ (g/cm <sup>3</sup> )	0,1497	0,1497
Densidade de empacotamento, $\rho_E$	0,12	0,12
Volume de partículas, V <sub>ap</sub> (cm <sup>3</sup> )	344,49	341,95
Porosidade do leito, $\epsilon$	0,22	0,23
Granulometria (mesh)	10-20	10-20

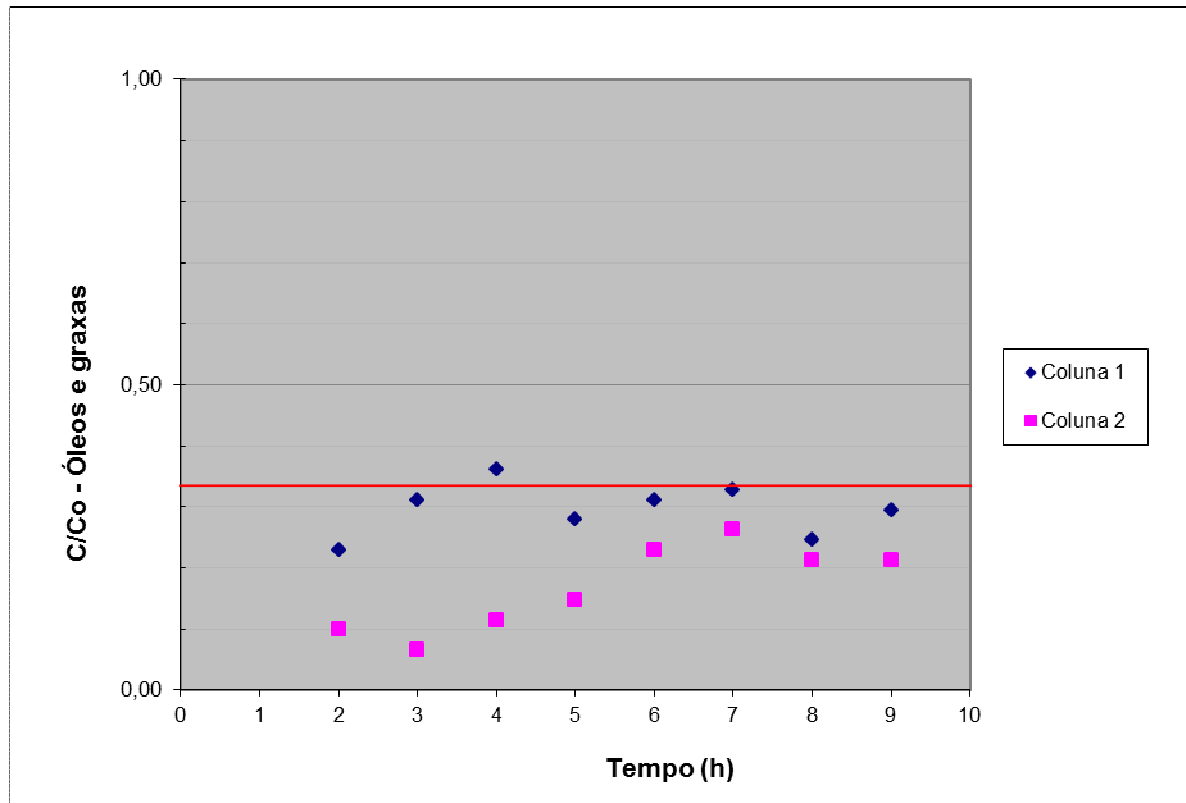
#### 4.2.1 Avaliação da remoção de óleos e graxas

No sistema contendo a coluna recheada com pó da casca do coco, as curvas de ambas as colunas apresentaram certa flutuação (tabela 10), estando a curva obtida para a coluna 1 um pouco mais próxima da linha referente ao ponto de ruptura, que é 20 mg/L (figura 16). Entretanto nenhuma delas apresentou evidências de esgotamento até 9 horas de operação. O volume de efluente real tratado até a 9ª hora foi 7,09L (vazão média de 13,14 mL/min). O percentual de remoção de óleos e graxas ( $C_0 = 61$  mg/L) foi de 70,49% ( $C = 18$  mg/L) para a coluna 1 e 78,69 mg/L ( $C = 13$  mg/L) para a coluna 2.

**Tabela 10:** Concentração final de óleos e graxas em um efluente proveniente da Indústria de minério de Xisto, durante a operação do sistema de sorção em colunas de leito fixo, utilizando pó da casca do coco como material sorvente. Segunda corrida.

Tempo (h)	Conc. de O&G (mg/L)	
	Coluna 1	Coluna 2
2	14	6
3	19	4
4	22	7
5	17	9
6	19	14
7	20	16
8	15	13
9	18	13

\* Limite de detecção do método = 1,0 mg/L  
Concentração inicial = 61 mg/L



**Figura 16:** Gráfico da concentração de óleos e graxas em sistema contínuo com duas colunas em série, utilizando pó da casca do coco verde como material sorvente. Limite de detecção do método = 1,0 mg/L . Limite de quantificação do método = 3,0 mg/L.  $C_0 = 61$  mg/L.

Os sistemas com 1 e 2 colunas foram eficientes em manter a concentração de O&G abaixo do limite permitido, indicando um excelente potencial para sua aplicação em sistemas de fluxo contínuo com esta finalidade. Esta capacidade pode ser atribuída a sua morfologia porosa. VOLESKY (1999) diz que, de um modo geral, o leito sortivo deve ser poroso para permitir que o líquido o atravessasse com uma resistência mínima, mas permitindo a máxima transferência de massa por entre as partículas, através do leito.

Em 2004, WIGGERS e outros apresentaram no IV Encontro do Programa de Recursos Humanos em Petróleo e Gás Natural do Paraná, um trabalho no qual fibras naturais (paina, esponja vegetal, serragem, sisal, fibra de coco e fibras de resíduos vegetais) foram testadas como materiais sorventes para a remoção do óleo cru. A paina apresentou o melhor resultado para a sorção, sorvendo 85,997g de óleo/g de fibra; as fibras da esponja vegetal sorveram cerca de 4,581 g de óleo/g de fibra; já os rejeitos folhosos sorveram 2,679 g de óleo/g de fibra enquanto o sisal, a



serragem e as fibras de coco apresentaram boa capacidade de sorção, com 5,946g, 5,499g e 5,605 g de óleo/g de sorvente, respectivamente.

Como relatado anteriormente na revisão bibliográfica, SILVA e outros (2007) testaram o bagaço de cana-de-açúcar na sorção de hexano, heptano e iso-octano, em diferentes concentrações na solução, em colunas de leito fixo de 23,6 cm de altura. Eles obtiveram bons desempenhos (Ex. com entrada global igual a 15%, 5% de cada contaminante, observaram que até 50 segundos o leito reteve todos os hidrocarbonetos e que em 80 segundos ainda reteve 50%) e indicaram o bagaço de cana-de-açúcar como bom sorvente para remoção de hidrocarbonetos de efluentes aquosos. Entretanto este estudo utilizou uma solução sintética na qual apenas os contaminantes de interesse estavam presentes, diferente do presente estudo no qual o foi usado um efluente real multicontaminado.

No estudo de HUSSEIN e outros (2009), outra biomassa (“carbonized pith bagasse”), foi testado (em batelada) como material sorvente para diferentes tipos de óleos. A capacidade máxima de sorção encontrada foi 19,04 g de óleo por grama de fibra no óleo que sofreu intemperismo por sete dias, para o tamanho de partícula de 0,80 mm. Eles atribuíram esta maior sorção à maior área de superfície para este tamanho de partícula, que seria responsável por um aumento na capilaridade e, portanto, na absorção.

Apesar da boa eficiência obtida, os valores das concentrações finais observadas com o uso do pó da casca do coco verde foram próximos aos obtidos pelo xisto retornado. Somando isto ao fato desta biomassa adicionar coloração ao efluente, o seu uso se justificaria em uma etapa de polimento implicando na inclusão de um tratamento posterior para a remoção da cor, como a passagem do efluente tratado por colunas contendo carvão ativado. Entretanto esta biomassa foi ligeiramente superior ao do xisto retornado para a sorção de óleo, por ter removido cerca de 80% deste contaminante, enquanto o xisto retornado removeu cerca de 70%.

#### 4.2.2 Avaliação da remoção de arsênio

O sistema contínuo utilizando pó da casca do coco como material sorvente mostrou-se ineficiente para a remoção de arsênio do efluente real multicontaminado (tabela 11 e figura 17). Ao contrário do esperado, a concentração final de arsênio aumentou em todas as amostras durante a operação do sistema e em ambas as colunas. A vazão média mensurada foi de 13,14 mL/min.

**Tabela 11:** Concentração final de Arsênio em um efluente proveniente da Indústria de minério de Xisto, durante a operação do sistema de sorção em colunas de leito fixo, utilizando pó da casca do coco verde como material sorvente. Segunda corrida.

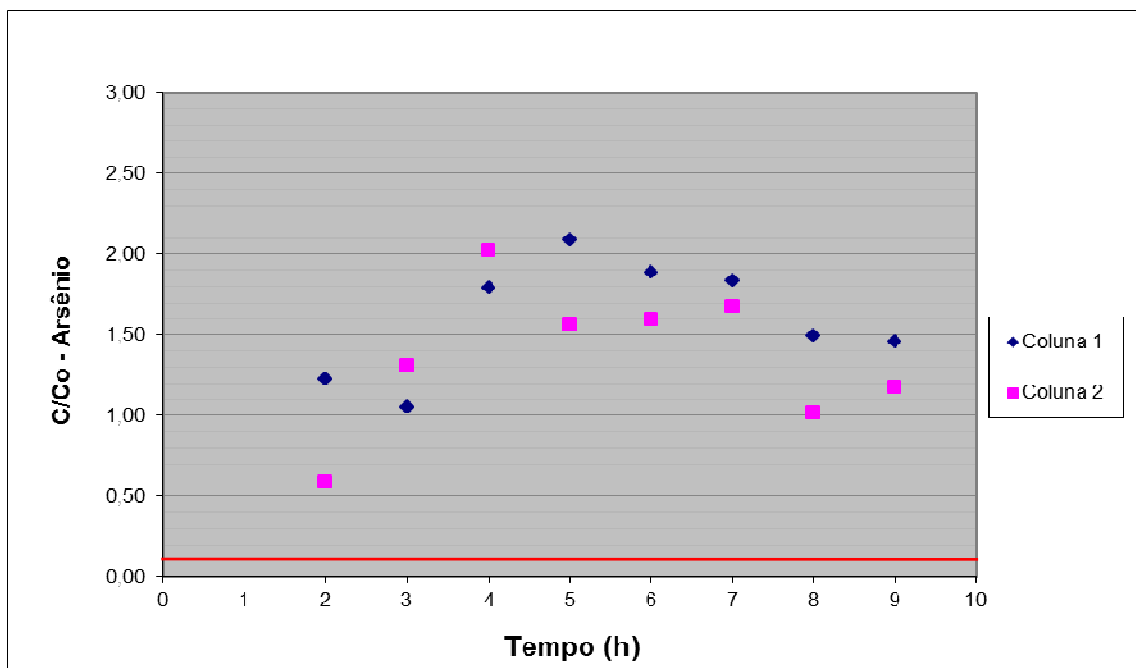
Tempo (h)	Conc. de As (mg/L)	
	Coluna 1	Coluna 2
2	57,42	27,78
3	49,36	61,28
4	83,96	94,99
5	98,02	73,21
6	88,37	74,72
7	86,17	78,72
8	70,02	47,71
9	68,57	55,15

\* Limite de detecção do método = 0,002 mg/L  
Concentração inicial = 46,88 mg/L

No entanto, esta biomassa apresentou o segundo melhor desempenho de sorção para As (III) dentre as biomassas testadas (*Sargassum* sp., pó da casca do coco, palha de coco, casca de arroz e bagaço de cana), de acordo com as isotermas de Langmuir ( $q_{\text{máx}} = 6,10$  mg/g) construídas na primeira etapa do estudo de PRADO (2008). Foram utilizados 2,0 g/L do pó da casca de coco com granulometria de 1,68 – 0,84 mm (10 -20 mesh), para concentrações iniciais de As(III) de 0,1 a 100 mg/L e tempo de agitação de 17h.

Na segunda etapa de seu estudo, onde um sistema contínuo composto por duas colunas (sendo uma recheada com xisto retortado e outra com *Sargassum* sp.) foi testado, encontrou-se uma concentração de arsênio no efluente de 6,91mg/L, valor próximo da concentração de entrada que era de 6,50 mg/L, após 24 horas. Neste tempo, o sistema alcançou a saturação com um possível indício de dessorção do metal no lugar da sorção.

De acordo com VIMALA e outros (2011), a capacidade de sorção do biossorvente obtida a partir de ensaios em batelada é útil em fornecer informações sobre a eficácia do sistema metal-sorvente, contudo, estes dados podem não ser aplicáveis a sistemas de tratamento como os operados em colunas, onde o tempo de contato não seria suficiente para atingir o equilíbrio.



**Figura 17:** Curva de ruptura de arsênio pela sorção em sistema contínuo com duas colunas em série, utilizando pó da casca do coco verde como material sorvente. Limite de detecção do método = 0,002 mg/L. Limite de quantificação do método = 0,005 mg/L.  $C_0 = 46,88$  mg/L.

Uma possível explicação para o mau desempenho do pó do coco para a sorção de arsênio seria a possibilidade do óleo presente na solução estar mascarando os sítios de captação de As. WAINIPEE e outros (2010) relataram os efeitos do petróleo sobre a adsorção de As (V) em goethita, um mineral composto por óxido de ferro, em testes de batelada utilizando sistemas de As (V)- goethita e As (V)- goethita-óleo. Com concentrações de As (V) entre 67 e 334  $\mu\text{mol As/L}$ , pH de 4 e 8, eles verificaram que, embora a adsorção seja rápida (alcançando a saturação em 180min) e, ainda que o óleo não tenha afetado a cinética do processo de adsorção de As (V), esta foi significativamente reduzida (pela metade) na goethita coberta por petróleo.

Já PINO (2005), em ensaios em batelada com solução sintética contendo apenas um dos metais estudados, encontrou uma baixa afinidade desta biomassa e

o As (V), quando comparadas com as capacidades de remoção obtidas para Cd (II), Cr (III) e Cr (VI). Isto foi atribuído a presença de cargas superficiais negativas no pó da casca do coco verde e à predominância de formas negativas de As(V) na faixa de pH empregada (entre 4 e 9), desfavorecendo uma interação de caráter eletrostático.

Como no presente estudo não houve testes de especiação de arsênio para cada ensaio, não é possível afirmar quais espécies teriam sido retidas no leito. Entretanto, a composição química da casca do coco pode ter influenciado no mau desempenho do pó para a remoção de As, já que a casca possui uma elevada quantidade de íons, como cita ROSA e outros (2001a).

Ainda, SOUSA e outros (2007) demonstrou que o tratamento básico dado ao pó da casca de coco verde com NaOH promoveu um aumento na capacidade de adsorção dos íons  $Pb^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$  e  $Cu^{+2}$  em solução aquosa sintética multielementar. Estes bons desempenhos da sorção de íons positivos ajudam a corroborar a hipótese do não favorecimento da interação eletrostática entre o As e a superfície do pó da casca do coco verde.

Também em 2007, ANIRUDHAN E UNNITHAN avaliaram o desempenho de um trocador de ânions desenvolvido a partir de fibras da casca de coco, para a remoção de arsênio (V) de soluções aquosas. Os resultados dos ensaios em batelada apresentaram uma remoção máxima de 99,2% para uma  $C_0$  de 1,0 mg/ L de As (V) em pH 7 e uma concentração de 2 g adsorvente/ L. Já em amostras simuladas de águas subterrâneas - contendo íons como  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cl^-$  e  $SO_4^{2-}$ , observaram que a presença de outros íons não interferia na remoção de As (V), uma vez que obtiveram mais de 99% de remoção com o uso de 50mg do trocador aniônico em 50mL de amostra ( $C_0= 1,0$  mg/L, pH 7 e tempo de equilíbrio de 4h).

ALVES e outros (2009), em ensaios em batelada, mostram um bom desempenho do pó da casca do coco para sorção de íons Fe (III), uma vez que obtiveram uma remoção de 98% destes íons da solução. Entretanto, o desempenho da sorção foi ligeiramente afetado pela competição com outros íons (Zn, Cu e Mn).

Outros tipos de biomassa para sorção de metais também vem sendo testados como materiais sorventes nos últimos anos, com bons resultados. POKHREL e VIRARAGHAVAN (2008), utilizando biomassa do fungo *Aspergillus niger* imobilizada

e tratada com óxido de ferro como material sorvente de um sistema com coluna (volume de leito igual a 0,0291 L), obtiveram uma remoção de 90% para o As (V) da solução aquosa ( $C_0$  de 100  $\mu\text{g/L}$ ), para um volume tratado de 800 vezes o volume do leito, no primeiro ciclo de operação. Entretanto, o sistema não foi eficaz em manter a concentração de As (III) inferior ao limite de 10  $\mu\text{g/L}$ .

Ainda em 2008, MONDAL e outros analisaram a remoção biológica de arsênio em águas contaminadas sinteticamente com As, Fe, Mn, Cu e Zn, usando a bactéria de solo *Ralstonia eutropha* MTCC 2487e carvão ativado granular (CAG) em um reator de batelada. Tanto com o uso do CAG “não reutilizado” quanto com o “reutilizado” associados à bactéria, a remoção percentual de As total inicialmente aumentou com o aumento da concentração inicial ( $As_0 = 0-220$  mg/L), atingiu o máximo (~ 86%) em cerca de 15 mg/L e então começou a diminuir. Eles também verificaram que a porcentagem de remoção do As (III) e As (V) usando carvão ativado granular associado à bactéria ( $As_0 = 15$  mg/L) diminuiu com a redução do pH (pH ótimo para a remoção entre 6-7 com tempo de agitação ótimo de cerca de 75h para As (III) e de 100 h para As (V)).

Uma vez que o pó da casca de coco verde não foi eficiente para a remoção do arsênio da solução, diferentemente do xisto retornado, mas apresentou desempenho um pouco superior ao mesmo para a remoção de óleos e graxas, a utilização de sistemas de sorção com os dois tipos de materiais sorventes associados apresenta potencial para a remoção de óleos e metais de efluentes multicontaminados. No entanto, como a biomassa adicionou coloração ao efluente, faz-se necessária uma nova etapa, talvez com o uso de carvão ativado, com o intuito de remoção da cor, além de uma avaliação mais criteriosa da relação custo-benefício para o processo.

Visando o aumento da eficiência do processo de sorção utilizando o xisto retornado, a complementação do sistema com adição de colunas contendo pó da casca do coco se tornaria uma alternativa extremamente atrativa para tratamento de efluentes multicontaminados com arsênio e óleo.

Ainda que estudos baseados em outras tecnologias apresentem desempenhos bastante elevados na remoção dos contaminantes aqui estudados, o custo da aplicação destas tecnologias ainda é bastante elevado ou elas são

relativamente complexas quando comparadas às técnicas de sorção (WHO, 2001b; MOHAN E PITTMAN, 2007; AHMADUN *et al.*, 2009). Há outros problemas relacionados ao uso de algumas destas tecnologias, como a necessidade de grandes quantidades de oxidantes para o tratamento de águas com alta concentração de arsenito, ao serem utilizadas tecnologias baseadas em oxidação (ZANG E ITOH 2006), a incerteza sobre os possíveis efeitos da liberação de nanopartículas no ambiente devido a poucos estudos toxicológicos envolvendo nanomateriais ou a resultados controversos quando comparados entre si (PASCHOALINO *et al.*, 2010) e ainda a necessidade de pré-tratamento e o elevado gasto de energia dos processos envolvendo membranas (AHMADUN *et al.*, 2009).

Além disto, a maioria dos estudos baseados em outras tecnologias aqui citados não utilizou efluentes reais multicontaminados para a avaliação desta eficiência de remoção, o que poderia explicar os altos valores obtidos, acima de 90%. Considerando isto, os sorventes testados neste estudo são bastante promissores, devido a elevada porcentagem de remoção dos contaminantes avaliados, ao volume tratado e por serem materiais abundantes, que não necessitam de tratamentos prévios complexos para serem utilizados.

Embora existam poucos estudos considerando o uso do xisto retornado e do pó da casca do coco como materiais sorventes para óleo e arsênio, principalmente com o uso de colunas de leito fixo, os resultados aqui obtidos mostram um grande potencial para aplicação em campo, ainda que sejam necessários estudos complementares utilizando um número maior de colunas para um melhor entendimento do efeito desta adição no aumento do tempo de operação do sistema.

## 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### 5.1 CONCLUSÕES

- O sistema contendo xisto retornado removeu aproximadamente 70% ( $C_0= 52$  mg/L;  $C = 18$  mg/L) de óleos e graxas e quase 100% de arsênio ( $C_0= 50,80$  mg/L;  $C= 0,15$  mg/L no primeiro ensaio e  $0,22$  mg/L no segundo ensaio). Além disto, tratou mais de 7L de efluente em 9h de operação.
- O xisto retornado foi um material sorvente ainda mais eficiente para o arsênio que para óleos e graxas.
- Para a remoção de As, a utilização de duas colunas no sistema contendo xisto retornado resultou em um aumento no tempo de operação de 5h no primeiro ensaio e de 3h no segundo.
- O sistema contendo pó da casca de coco verde não atingiu o ponto de ruptura de 20 mg/L em 9h de operação na remoção de óleos e graxas e removeu cerca de 80% ( $C_0= 61$  mg/L;  $C = 13$  mg/L) deste contaminante do efluente oleoso.
- O pó da casca do coco verde foi um material sorvente ineficiente para a remoção de arsênio.
- Considerando as vantagens e as deficiências de cada resíduo utilizado como material sorvente, a utilização dos dois tipos associados apresenta potencial para a remoção de óleos e metais de efluentes multicontaminados.

### 5.2 SUGESTÕES

- Testar o sistema com o pó da casca do coco verde após 9h de funcionamento, para verificar o ponto de ruptura da curva de sorção de óleos e graxas.

- Aumentar o número de colunas do sistema contendo xisto retornado para avaliação do incremento no tempo de operação deste sistema.
- Montagem de um sistema de fluxo contínuo misto com duas colunas em série, sendo uma com xisto retornado como material sorvente e a outra, o pó da casca do coco verde.
- Verificar a capacidade de regeneração do xisto retornado e do pó da casca do coco verde.



## REFERÊNCIAS

AHLUWALIA, S.S.; GOYAL, D. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 2243–2257, 2007.

AHMADUN, F.; PENDASHTEH, A.; ABDULLAH, L.C.; BIAK, D.R.A.; MADAENI, S.S.; ABIDIN, Z.Z. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, p. 530–551, 2009.

ALBA, J.M.F.; PILLON, C.N.; MIURA A.K. (ed.) **Relatório da Reunião Técnica**. Pelotas: EMBRAPA CLIMA TEMPERADO, 2006. 45 p. (Workshop de recuperação de áreas degradadas pela mineração de xisto, Documentos, 161, *On Line*). Disponível em: <[http://www.cpact.embrapa.br/publicacoes/download/documentos/documento\\_161.pdf](http://www.cpact.embrapa.br/publicacoes/download/documentos/documento_161.pdf)>. Acesso em: 25 abr. 2010.

ALVES, J.A.B.L.R.; SANTIAGO, R.C.; CARVALHO, A.F.M.; RIBEIRO, D.B.; MAGALHÃES, C.E.C.; SILVA, R.C.B. **Cinética e termodinâmica da adsorção de Fe(III) usando o pó da casca de coco verde**. In: Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 32., 2009, Fortaleza. **Anais eletrônicos... Fortaleza**, 2009. Não paginado. Disponível em: <<http://sec.s bq.org.br/cdrom/32ra/resumos/T1788-2.pdf>>. Acesso em: 25 jul. 2009.

AMBIENTE BRASIL. *Site Institucional*. **Reciclagem de pneus pela retortagem**. Disponível em: <[http://ambientes.ambientebrasil.com.br/residuos/reciclagem/reciclagem\\_de\\_pneus\\_pela\\_retortagem.html](http://ambientes.ambientebrasil.com.br/residuos/reciclagem/reciclagem_de_pneus_pela_retortagem.html)>. Acesso em: 25 abr. 2010.

ANEEL (AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA). 2008. Derivados de petróleo. In: **Atlas de Energia Elétrica do Brasil**. Brasília: ANEEL, 2008. 3. ed., parte III, capítulo 7, p. 105-115. Disponível em: <[http://www.aneel.gov.br/arquivos/PDF/atlas\\_par3\\_cap7.pdf](http://www.aneel.gov.br/arquivos/PDF/atlas_par3_cap7.pdf)> Acesso em: 13/11/2010.

ANIRUDHAN, T.S.; UNNITHAN, M.R. Arsenic(V) removal from aqueous solutions using an anion exchanger derived from coconut coir pith and its recovery. **Chemosphere**, v. 66, p. 60–66, 2007.

ATSDR (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY). **Toxicological Profile for Benzene**. 2007. 2 p. Disponível em <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxguides/toxguide-3.pdf>>. Acesso em: 03 ago. 2011.

ATSDR (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY). **Case studies in environmental medicine: Arsenic toxicity**. 2009. 124 p. Disponível em <<http://www.atsdr.cdc.gov/csem/arsenic/docs/arsenic.pdf>>. Acesso em: 12 set. 2010.

BAIG, A.J.; KAZI, T.G.; SHAH, A.Q.; KANDHRO, G.A.; AFRIDI, H.I.; KHAN, S.; KOLACHI, N.F. Biosorption studies on powder of stem of *Acacia nilotica*: Removal of arsenic from surface water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, p. 941–948, 2010.

BAGGIO, A.; MANGRICH, A.S.; MESSERSCHMIDT, I.; PEREIRA, B.F.; PILLON, C.N. Avaliação da sorção de fenol em solução aquosa por xisto retornado. In: Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 30., 2007, Águas de Lindóia. **Anais eletrônicos...** Águas de Lindóia, 2007. Não paginado. Disponível em: <<http://sec.sbq.org.br/cdrom/30ra/resumos/T0936-2.pdf>>. Acesso em: 06 set. 2010.

BALASUBRAMANIAN, N.; KOJIMA, T.; AHMED BASHA, C.; SRINIVASAKANNAN, C. Removal of arsenic from aqueous solution using electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, p. 966–969, 2009.

BARRA, C. M.; SANTELLI, R. E.; ABRÃO, J. J.; DE LA GUARDIÃ, M. Especificação de Arsênio - Uma Revisão. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 58-70, 2000.

BARROS JÚNIOR, L.M. **Biossorção de metais pesados presentes em águas de produção de campos de petróleo**. 2001. 134 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, área de concentração em Engenharia de Processos em Plantas de Petróleo e Gás Natural) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2001.

BRADL, H. B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. **Journal Colloid Interface Science**, v. 277, p.1-18, 2004.

BRAGA, R.M. **Uso de argilominerais e diatomita como adsorvente de fenóis em águas produzidas na indústria de petróleo**. 2008. x, 82 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

BRANDÃO, P.C. **Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes**. 2006. 147f. il. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos) –Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006 .

BIOMAX INDÚSTRIA DE MÁQUINAS. *Site Institucional*. **O Brique** - alternativa energética. Disponível em: < <http://www.biomaxind.com.br/site/>> Acesso em: 09 out. 2010.

CAMARGO, J.S. **Elementos traço associados ao risco de acidente vascular encefálico (AVE)**. 2008. xii, 82 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Saúde) - Universidade Católica de Goiás, Goiânia, 2008.

CARRIJO, O.A.; LIZ, R.S.; MAKISHIMA, N. Fibra da casca de coco verde como substrato agrícola. **Horticultura brasileira**, v. 20, p. 533-535, 2002.

CHAVES, F.M. **O xisto betuminoso**. Rio de Janeiro: Petrobras, 1975. 45 p.

CHAVES, L.H.G.; VASCONCELOS, A.C.F. Alterações de atributos químicos do solo e do crescimento de plantas de milho pela aplicação de xisto. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 10, n. 1, p. 84–88, 2006.

COELHO, M.A.Z.; LEITE, S.G.F.; ROSA, M.F.; FURTADO, A.A.L.; 2001. Aproveitamento dos resíduos agroindustriais: **Produção de enzimas a partir da casca de coco verde**. Curitiba: Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos, 2001. p. 33-42. (Boletim CEPPA, v.19, n1). Disponível em: < <http://ojs.c3sl.ufpr.br/ojs2/index.php/alimentos/article/view/1220/1020>>. Acesso em: 12 abr. 2010.

COGO, S.L. **Um estudo dos subprodutos e rejeitos do xisto por ressonância paramagnética eletrônica**. 2008. 94 f. Dissertação (Mestrado em Mestre em Ciências – Área de concentração em Física) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2008.

CONAMA (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE). **Resolução 357 de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <[www.conama.gov.br](http://www.conama.gov.br)>. Acesso em: 10 jan. 2009.

CONAMA (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE). **Resolução 430 de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Disponível em: <[www.conama.gov.br](http://www.conama.gov.br)>. Acesso em: 10 jan. 2009.

CORREIA, C.S.H. **Contribuição para a análise da presença de arsénio em águas de abastecimento e sua remoção por precipitação química.** 2008. xx, 138 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente, perfil Sanitária) - Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Monte da Caparica, 2008.

CORREIA, D.; ROSA, M.F.; NORÕES, E.R.V.; ARAUJO, F.B. Uso do pó da casca de coco na formulação de substratos para formação de mudas enxertadas de cajueiro anão precoce. **Revista Brasileira de Fruticultura** v. 25, n. 3, p. 557-558, 2003.

COSTA NETO, C. Xistos oleígenos: Matéria prima que o Brasil tem. **Química Nova**, v. 3, n. 2, p. 64-103, 1980.

CUNHA, F. G.; MACHADO G. J. **Estudos de geoquímica ambiental e o impacto na saúde pública no Município de São Gonçalo do Piauí.** Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral, CPRM - Serviço Geológico do Brasil, Programa Nacional de Pesquisa em Geoquímica Ambiental e Geologia Médica -PGAGEM, 2004. vi, 38 p. Disponível em: <[http://www.cprm.gov.br/gestao/estudo\\_geoq\\_amb.pdf](http://www.cprm.gov.br/gestao/estudo_geoq_amb.pdf)>. Acesso em: 25 jan. 2011.

CUNHA, G.M.A.; NETO, A.A.E.; GONÇALVES, G.; MEDEIROS, D.; SILVA, D.N.; MOTA, A.L.N.; CHIAVONE-FILHO, O. 2007. **Uso do processo foto-fenton no tratamento de águas produzidas em campos de petróleo.** In: Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás (PDPETRO), 4., 2007, Campinas. Não paginado. Disponível em: <[http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/4/resumos/4PDPETRO\\_6\\_2\\_0443-1.pdf](http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/4/resumos/4PDPETRO_6_2_0443-1.pdf)>. Acesso em: 25 jan. 2011.

DABROWSKI, A. Adsorption from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science** v. 93, p. 135-224, 2001.

DAVIS, T. A., VOLESKY, B., MUCCI, A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. **Water Research**, v. 37, p. 4311-4330, 2003.

DAVIS, T. A., VOLESKY, B., VIEIRA, R. H. S. F. *Sargassum* seaweed as biosorbent for heavy metals. **Water Research**, v. 34, p. 4270-4278, 2000.

DEFLOR BIOENGENHARIA. Site institucional. **Produtos.** Disponível em: <<http://www.deflor.com.br/portugues/produtos.html>>. Acesso em: 10 out. 2010.

DEMBITSKY, V. M., REZANKA, T. Natural occurrence of arsenic compounds in plants, lichens, fungi, algal species, and microorganisms. **Plant Science**, v. 165, p. 1177-1192, 2003.

EMBRAPA AGROINDÚSTRIA TROPICAL. *Site* Institucional. **Beneficiamento de casca de coco verde**. Disponível em: <<http://www.cnpat.embrapa.br/home/portfolio/tecnologia.php?id=10>>. Acesso em: 09 out. 2010.

FAO (Food and Agricultural Organization of the United Nations). 2010 – **Food and agricultural commodities production 2008 (Coconut)**. Disponível em: <<http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx>> . Acesso em: 25 abr. 2010.

FAGUNDES-KLEN, M.R.; VEIT, M.T.; BORBA, C.E.; BERGAMASCO, R.; VAZ, L.G.L.; SILVA, E.A. Copper biosorption by biomass of marine alga: Study of equilibrium and kinetics in batch system and adsorption/desorption cycles in fixed bed column. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 213, p.15–26, 2010.

FERNANDES-MACHADO, N. R. C.; MIOTTO-BIGATÃO, D. M. M. Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de xisto retornado na remoção de arsênio em águas contaminadas. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1108-1114, 2007.

FERREIRA, A.B.M. 1998. **Biossorção de cádmio e zinco por biomassas residuais**. Rio de Janeiro, 1998. xii, 91f. Tese (Mestrado em Ciências) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1998.

FERREIRA, A.B. **Avaliação do risco humano à poluentes atmosféricos por meio de biomonitoramento passivo: Um estudo de caso em São Matheus do Sul, Paraná**. 2009. 90 f. Tese (Doutorado em Ciências, área de concentração em Patologia) – Universidade de São Paulo, Faculdade de Medicina, São Paulo, 2009.

FIGUEIREDO, B.R.; BORBA, R.P.; ANGÉLICA, S.R. Arsênio no Brasil e Exposição Humana. In: SILVA, C.R.; FIGUEIREDO, R.B.; CAPITANI, E.M.; CUNHA, F.G. (ed.). **Geologia Médica no Brasil: Efeitos dos Materiais e Fatores Geológicos na Saúde Humana e Meio Ambiente**. Rio de Janeiro: CPRM - Serviço Geológico do Brasil, 2006. p. 64-70. (Textos do 2005 Workshop Nacional de Geologia Médica).

FNP – FRENTE nacional dos petroleiros. 2010. **Tocha especial riscos de Contaminação**, Fevereiro de 2010.

FONTANA, L.F. **Biodegradação do óleo árabe leve em sedimento marinho**. 2004. 102 f. Tese (Mestrado em Biologia Marinha) – PPGBM/ Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2004.

GHASEMI, M.; KESHTKAR, A.R.; DABBAGH, R.; SAFDARI, S.J. 2011. *Biosorption of uranium in a continuous flow packed bed column using Cystoseira indica biomass*. **Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering**, v. 8, n. 1, p. 65-74, 2011.

HAQUE, M.N.; MORRISON, G.M.; PERRUSQUÍA, G.; GUTIERRÉZ, M.; AGUILERA, A.F.; CANO-AGUILERA, I.; GARDEA-TORRESDEY, J.L. Characteristics of arsenic adsorption to sorghum biomass. **Journal of Hazardous Materials**, v. 145, p. 30–35, 2007.

HAYASHI, M. **Remoção de cromo hexavalente através de processo de biossorção em algas marinhas**. 2001. xxiii, 209 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade de Campinas, Campinas, 2001.

HIGUTI, A.R.O; SALATA, A.C.; GODOY, A.R.; CARDOSO, A.I.I. Produção de mudas de abóbora com diferentes doses de nitrogênio e potássio. **Bragantia**, v. 69, n. 2, p. 377-380, 2010.

HUSSEIN, M.; AMER, A.A.; SAWSAN, I. I. Oil spill sorption using carbonized pith bagasse: trial for practical application. **International journal of Environmental Science and Technology**, v. 5, n. 2, p. 233-242, 2008.

HUSSEIN, M.; AMER, A.A.; SAWSAN, I. I. Oil spill sorption using carbonized pith bagasse: Application of carbonized pith bagasse as loose fiber. **Global NEST Journal**, v. 11, n. 4, p. 440-448, 2009.

ISHIZAKI, M.H.; VISCONTI, L.L.Y; FURTADO, C..R; LEITE, M.C.A.M; LEBLADIC, J.L. Caracterização mecânica e morfológica de compósitos de polipropileno e fibras de coco verde: influência no teor de fibra e das condições de mistura. **Polímeros**. v.16, no.3, p. 182-186, 2006.

IZQUIERDO, M.; GABALDÓN, C.; MARZAL, P.; ÁLVAREZ-HORNOS, F. J. Modeling of copper fixed-bed biosorption from wastewater by *Posidonia oceanica*. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 510–517, 2010.

JAIN, C. K., ALI, I. Arsenic: Occurrence, toxicity and speciation techniques. **Water Research**, v. 34, p. 4304-4312, 2000.

JEON, C.-S.; BAEK, K.; PARK, J.-K.; OH, Y.-K.; LEE, S.-D. Adsorption characteristics of As(V) on iron-coated zeolite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p. 804–808, 2000.

KAMALA, C.T.; CHU, K.H.; CHARY, N.S.; PANDEY, P.K.; RAMESH, S.L.; SASTRY, A.R.K.; CHANDRA SEKHAR, K. Removal of arsenic (III) from aqueous solutions using fresh and immobilized plant biomass. **Water Research**, v. 39 p. 2815–2826, 2005.

KÄMPF, A.N.; FERMINO, M.H. (Ed.). **Substratos para plantas: a base da produção vegetal em recipientes**. Porto Alegre: Genesis, 2000, 312 p.

LEINZ, V.; LEONARDOS, O. **Glossário geológico**. São Paulo: Companhia Editora Nacional, 1977. 236 p.

MAGALHÃES, V. F.; CARVALHO, C. E. V.; PFEIFFER, W. C. Arsenic contamination and dispersion in the Engenho Inlet, Sepetiba Bay, SE, Brazil. **Water, Air & Soil Pollution**, v.129, p.83, 2001.

MANDAL, B. K., SUZUKI, R. T. Arsenic round the world: A review. **Talanta**, v. 58, p 201-235, 2002.

MARIANO, J. B. **Impactos ambientais do refino de petróleo**. 1. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2005. 228 p.

MAYO, J.T.; YAVUZ, C.; YEAN, S.; CONG, L.; SHIPLEY, H.; YU, W.; FALKNER, J.; KAN, A.; TOMSON, M.; COLVIN, V.L. The effect of nanocrystalline magnetite size on arsenic removal. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 8, p. 71–75, 2007.

MELLO, J.M.M. **Biodegradação dos compostos BTEX em um reator com biofilme**. 2007. 151 f. Dissertação (Mestrado em engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

MENDES, G. **Fotocatálise Heterogênea na oxidação de Arsênio e sua Remoção de Águas da Região do Quadrilátero Ferrífero - MG**. 2007. xiii, 84 f. Dissertação (Mestrado em Ciências, área de concentração Química Analítica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.

MENDES, G.; BELLATO, C.R.; NETO, J.O.M. Fotocatálise heterogênea com TiO<sub>2</sub> para oxidação de arsênio e sua remoção de águas por coprecipitação com sulfato férrico. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1471-1476, 2009.

MILHOME, M.A.L. **Emprego de quitina e quitosana para adsorção de fenol de efluente de refinaria de petróleo.** 2006. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil, área de concentração em Saneamento Ambiental) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.

MOHAN, D.; PITTMAN-JR, C.U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 142, p. 1–53, 2007.

MORRISON, R. T.; BOYD M.R. **Química orgânica**, 13. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1996. 1510 p.

MONDAL, M.K. Removal of Pb (II) ions from aqueous solution using activated tea waste: adsorption on a fixed-bed column. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 3266–3271, 2009.

MONDAL, M.K.; Majumder, C.B.; Mohanty, B. Treatment of arsenic contaminated water in a batch reactor by using *Ralstonia eutropha* MTCC 2487 and granular activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, p. 588–599, 0228.

MURUGESAN, G. S.; SATHISHKUMAR, M.; SWAMINATHAN, K. 2006. Arsenic removal from groundwater by pretreated waste tea fungal biomass. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 483-487, 2006.

NAJA, G.; VOLESKY, B. Multi-metal biosorption in a fixed-bed flow-through column. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 281, p. 194–201, 2006.

NAJA, G.; VOLESKY, B. Optimization of a biosorption column performance. **Environmental Science & technology**, v. 42, p. 5622-5629, 2008.

NAVAS-ACIEN, A.; SHARRETT, A.R.; SILBERGELD, E.K.; SCHWARTZ, B.S.; NACHMAN, K.E.; BURKE, T.A.; GUALLAR, E. Arsenic exposure and cardiovascular disease: A systematic review of the epidemiologic evidence. **American Journal of Epidemiology**, v. 162, p. 1037–1049, 2005.

OGP – (INTERNATIONAL ASSOCIATION OF OIL AND GAS PRODUCERS). **Fate and effects of naturally occurring substances in produced water on the marine environment.** 2005. 42 p. (Report, 364). Disponível em: <<http://www.ogp.org.uk/pubs/364.pdf>>. Acesso em: 09 fev 11.



OGUZ, E.; ERSOY, M. Removal of  $\text{Cu}^{2+}$  from aqueous solution by adsorption in a fixed bed column and neural network modelling. **Chemical Engineering Journal**, v. 164, p. 56–62, 2010.

PADILHA, F.P. **Biossorção de cobre (II) de efluentes similares das indústrias de semicondutores**. 2003. 79 f. Tese (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, área de concentração em Ciências) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

PARROTTA, J.A. 1993. **Cocos nucifera L. Coconut, coconut palm, palma de coco**. New Orleans: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Southern Forest Experiment Station. 7 p. (Versão em espanhol) Disponível em: <<http://www.fs.fed.us/global/iitf/Cocosnucifera.pdf>>. Acesso em: 09 out 10.

PASCHOALINO, M. P.; Marcone, G.P.S.; Jardim, W.F. Os nanomateriais e a questão ambiental. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 421-430, 2010.

PASSOS, P.R.A. **Destinação sustentável de cascas de coco verde: Obtenção de telhas e chapas de partículas**. 2005. xx, 166 f. Tese (Doutorado em Ciências em Planejamento Energético) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

PEDROZO, M.F.M.; BARBOSA, E.M.; CORSEUIL, H.X.; SCHNEIDER, M.R.; LINHARES, M.M. 2002. **Ecotoxicologia e avaliação de risco do petróleo**. Salvador: Centro de Recursos Ambientais, 2002. 246 p. (Cadernos de referência ambiental; v. 12).

PEREIRA, H.S.; VITTI, G.C. Efeito do uso do xisto em características químicas do solo e nutrição do tomateiro. **Horticultura Brasileira**, v. 22, n. 2, p. 317-322, 2004.

PEREIRA, P.A.L.; DUTRA, A.J.B.; MARTINS, A.H. Adsorptive removal of arsenic from river waters using pisolite. **Minerals Engineering**, v. 20, p. 52–59, 2007.

PETROBRAS/SIX a (UNIDADE DE NEGÓCIO DA INDUSTRIALIZAÇÃO DO XISTO). *Site* Institucional. **Recuperação de área mineradas**. Disponível em: <[http://www2.petrobras.com.br/minisite/refinarias/petrosix/portugues/processo/proc\\_aspectos.asp](http://www2.petrobras.com.br/minisite/refinarias/petrosix/portugues/processo/proc_aspectos.asp)>. Acesso em: 25 abr. 2010.

PETROBRAS/SIX b (UNIDADE DE NEGÓCIO DA INDUSTRIALIZAÇÃO DO XISTO). *Site* Institucional. **Produtos**. Disponível em:

<<http://www2.petrobras.com.br/minisite/refinarias/petrosix/portugues/produtos/index.asp>>. Acesso em: 25 abr. 2010.

PIMENTEL, P. M.; SILVA JR., C. N.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; MALDONADO, G.; HENRIQUE, D. M. Caracterização e uso de xisto para adsorção de chumbo (II) em solução. **Cerâmica**, v. 52, p. 194-199, 2006.

PIMENTEL, P. M.; GONZALEZ, G.; MELO, M. F. A.; MELO, D. M. A.; SILVA, C. N.; ASSUNÇÃO, A. L. C. Removal of lead ions from aqueous solution by retorted shale. **Separation and Purification technology**, v. 56, p. 348-353, 2007.

PIMENTEL, P. M.; GONZALEZ, G.; MELO, M. F. A.; MELO, D. M. A.; SILVA, C. N.; ASSUNÇÃO, A. L. C. Kinetics and thermodynamics of Cu (II) adsorption on oil shale wastes. **Fuel Processing Technology**, v. 89, p. 62-67, 2008.

PIMENTEL, P.M.; OLIVEIRA, R.M.P.B.; MELO, D.M.A.; ANJOS, M.J.; MELO, M.A.F.; GONZÁLEZ, G. Characterization of retorted shale for use in heavy metal removal. **Applied Clay Science**, v. 48, p. 375–378, 2010.

PINO, G. A. **Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (*Cocos nucifera*)**. 2005. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

PRADO, P. F. **Remoção de óleos e graxas e arsênio de efluente industrial utilizando xisto retornado**. 2008. xiii, 110 f. il. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

POKHREL, D.; VIRARAGHAVAN, T. Arsenic removal in an iron oxide-coated fungal biomass column: Analysis of breakthrough curves. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 2067–2071, 2008.

PURSEGLOVE, J.W. **Tropical crops monocotyledons**. London: Blackwell Science Ltd. 2ª ed, , 1975. 607p.

RAHMAN, M.M.; CHOWDHURY, U.K.; MUKHERJEE, S.C.; MONDAL, B.K.; PAUL, K.; LODH, D.; BISWAS, B.K.; CHANDA, C.R.; BASU, G.K.; SAHA, K.C.; ROY, S.; DAS, R. chronic arsenic toxicity in Bangladesh and west Bengal, India – A review and commentary. **Clinical Toxicology**, v. 39, p. 683-700, 2001.

RAJAKOVIĆ-OGNJANOVIĆ, V.; ALEKSIĆ, G.; RAJAKOVIĆ, L.J. Governing factors for motor oil removal from water with different sorption materials. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, p. 558–563, 2008.

RAVEN, P.H.; EVERT, R.F.; EICHHORN, S.E. **Biologia Vegetal**. 7. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2007. 830 p.

RIBEIRO, E.A. **Efeitos de concentrações subletais dos hidrocarbonetos poliaromáticos específicos BTX (Benzeno, Tolueno E Xileno) no peixe *Sphaeroides testudineus* (Linnaeus, 1758) através de biomarcadores bioquímicos e histológicos**. 2007. 60 f. il. Tese (Doutorado em Biologia Celular e Molecular) - Universidade Federal Paraná, Curitiba, 2007.

RIZZO, A. C. L.; LEMOS, J.L.S; MACEDO, R.C.; BERBET, V. H.; TRINDADE, P. V.O. **Biorremediação de solos impactados por óleo cru utilizando fungos filamentosos**. Rio de Janeiro: CETEM, 2002. 11 p. (Contribuição Técnica à X Jornada Interna de Iniciação Científica do CETEM, 2002, Rio de Janeiro).

RODRIGUES, A.S.L; MALAFAIA, G. Efeitos da exposição ao arsênio na saúde humana. **Revista Saúde.Com**, v. 4, p. 148-159, 2008.

ROSA, M.F; SANTOS, F.J.S.; MONTENEGRO, A.A.T.; ABREU, F.A.P.; CORREIA, D; ARAUJO, F.B.S.; NORÔES, E.R.V. **Caracterização do pó da casca de coco verde usado como substrato agrícola**. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical. 2001a. 6 p. (Comunicado Técnico, 54), Disponível em <[http://www.ceinfo.cnpat.embrapa.br/arquivos/artigo\\_2459.pdf](http://www.ceinfo.cnpat.embrapa.br/arquivos/artigo_2459.pdf)>. Acesso em: 9 out. 2010.

ROSA, M.F.; ABREU, F.A.P.; FURTADO, A.A.L.; BRIGIDO, A.K.L.; NORÔES, E.R.V. 2001b. **Processo agroindustrial: Obtenção de pó de cascas de coco verde**. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical. 2001b. 4 p. (Comunicado Técnico, 61). Disponível em <[http://www.cnpat.embrapa.br/publica/pub/ComTec/cot\\_61.pdf](http://www.cnpat.embrapa.br/publica/pub/ComTec/cot_61.pdf)> Acesso em: 9 out. 2010.

SAPELLI, E.; MADUREIRA, L.A.S. 2009. Utilização de Xisto Retortado para Remoção de Fenol de Solução Aquosa. In: 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza. **Anais eletrônicos...** Fortaleza. Disponível em: < <http://sec.sbq.org.br/cdrom/32ra/resumos/T0346-1.pdf> >. Acesso em: 25 jul. 2009.

SAKUMA, A.M.A. 2004. **Avaliação da exposição humana ao arsênio no Alto Vale do Ribeira, Brasil**. Campinas, 2004. 196 f. Tese de Doutorado - Faculdade de Ciências Médicas, Universidade Estadual de Campinas.

SALVADOR, S. **Inovação de produtos ecológicos em cortiça**. 2001. 57 f. Projecto de Termodinâmica Aplicada, Departamento de Engenharia mecânica – Instituto Superior Técnico, Lisboa, 2001. Disponível em: < [http://www.dem.ist.utl.pt/~m\\_pta/pdf/SofiaSalvadorProjecto.pdf](http://www.dem.ist.utl.pt/~m_pta/pdf/SofiaSalvadorProjecto.pdf) >. Acesso em: 25 jul. 2009.

SANTOS, R.M. 2007. **Avaliação da adição do pó da casca de coco verde, como material estruturante, na biorremediação de solo contaminado por petróleo**. Rio de Janeiro, 2007. xiii, 143 f. il. Tese (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

SARI, A.; TUZEN, M. Biosorption of As (III) and As (V) from aqueous solution by macrofungus (*Inonotus hispidus*) biomass: Equilibrium and kinetic studies. **Journal of Hazardous Materials** v. 164, p. 1372–1378, 2009.

SCHULZ, C.K. **Tratamento de efluentes oleosos utilizando processos de separação por membranas**. 2005. xviii, 146 f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

SEOLATTO, A.A.; CÂMARA, M.M.; TAVARES, C.R.; COSSICH, E.S.; SILVA, E.A. Remoção de Níquel (II) de soluções aquosas pela biomassa *Sargassum filipendula* em múltiplos ciclos de sorção-dessorção. **Acta Scientiarum. Technology. Maringá**, v. 31, n. 1, p. 57-64, 2009.

SILVA, A.C. 2005. **Biorremediação em Sedimento Marinho Contaminado por Óleo Cru**. 2005. 99f. Tese (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, área de concentração em Ciências) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

SILVA, P.K.L. 2008. **Remoção de óleo da água de produção por flotação em coluna utilizando tensoativo de origem vegetal**. 2008. 104 f.– Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

SILVA, V.L.M.M.; GOMES, W.C.; ALSINA, O.L.S. Utilização do bagaço de cana de açúcar como biomassa adsorvente na adsorção de poluentes orgânicos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, n. 1, p. 27-32, 2007.

SILVEIRA, M.S. **Aproveitamento das cascas de coco verde para produção de briquete em Salvador – BA.** 2008. 163 f. il. Dissertação (Mestrado em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processo Produtivo, ênfase em Produção Limpa) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2008.

SIQUEIRA, L. A.; ARAGÃO, W. M.; TUPINAMBÁ, E. A. **A introdução do coqueiro no Brasil, importância histórica e agrônômica.** Aracaju: EMBRAPA Tabuleiros Costeiros. 2002. 24p. (Documentos, 47). Disponível em: <<http://www.cpatc.embrapa.br/download/Documentos47.pdf>>. Acesso em: 25/07/2009.

SMEDLEY, P.L.; KINNIBURGH, D.G. A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. **Applied Geochemistry**, v. 17, p. 517–568, 2002.

SOUSA, F. W.; MOREIRA, S. A.; OLIVEIRA, A. G.; CAVALCANTE, R. M.; NASCIMENTO, R. F.; ROSA, M.F. Uso da casca de coco verde como adsorbente na remoção de metais tóxicos. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1153-1157, 2007.

SOUZA, A.P.; CASTRO, F.P.; MOURA, G.M.; DAVILLA, R.F.; ALMEIDA, V.C. **Alternativa de aproveitamento do pó da casca do coco verde**. In: Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 30., 2007, Águas de Lindóia. **Anais eletrônicos...** Águas de Lindóia, 2007. Não paginado. Disponível em: <<https://sec.s bq.org.br/cdrom/30ra/resumos/T1583-1.pdf>>. Acesso em: 25 jul. 2009.

SPERLING, E. V., 2002. **Considerações sobre o problema do arsênio em águas de abastecimento.** In: Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 6., 2002, Vitória: ABES, p. 1-3. Disponível em: <<http://www.bvsde.ops-oms.org/bvsacd/sibesa6/docho.pdf>>. Acesso em: 25 jan.2011.

STACHIW, R. **Modelagem e simulação do processo de adsorção de compostos orgânicos em xisto, catalisador exaurido de FCC e carvão ativado em pó.** 2008. xxviii, 207 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

TAIOLI, F. Recursos energéticos. In: Teixeira W.; Toledo, M.C.M; Fairchild, T.R.; Taioli, F. (Orgs.). **Decifrando a Terra.** São Paulo: Oficina de Textos/USP, Reimpressão, 2001. p. 480 – 480.

TARLEY, C.R.; ARRUDA, M.A. Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterization and application for removal of metals from aqueous effluents. **Chemosphere**, v. 54, p. 987 -995, 2004.

METCALF. **Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse**. 3. Ed. Nova York: Graw Hill Inc., R1991 [1972].. 1334 p.

TCHOUNWOU, P.B.; PATLOLLA, A.K.; CENTEN, J. A. 2003. Carcinogenic and systemic health effects associated with arsenic exposure—A critical review. **Toxicologic Pathology**, v. 31, p. 575–588.

USGS (U.S. GEOLOGICAL SURVEY) 2006. **Geology and resources of some world oil-shale deposits**. Denver: USGS 42 p. (Scientific Investigations Report 2005–5294). Disponível em: <[http://pubs.usgs.gov/sir/2005/5294/pdf/sir5294\\_508.pdf](http://pubs.usgs.gov/sir/2005/5294/pdf/sir5294_508.pdf)>. Acesso em: 25 abr. 2010.

UNICAMP (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS). *Site Institucional*. **O que é petróleo?** Departamento de Engenharia de Petróleo. Campinas, 03/ ago 2009. Disponível em: < <http://www.dep.fem.unicamp.br/index.php?n=291> />. Acesso em: 25 abr. 2010.

VALDMAN, E. 2000. **Uso de *Sargassum sp.* residual como biossorvente para cádmio, cobre e zinco**. 2000. 148 f. Tese (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, área de concentração em Ciências) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2000.

VALDMAN, E., LEITE, S.G.F. Biosorption of Cd, Zn and Cu by *Sargassum sp.* waste Biomass. **Bioprocess Engineering**, v. 22, p. 171-173, 2000.

VALENÇA, S.L. **Avaliação da tensão interfacial entre petróleo parafínico e superfícies com resinas epóxi**. 2010. 88 f. il. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2010.

VENTURINI, N.; MUNIZ, P.; BÍCEGO, M.C.; MARTINS, C.C.; TOMMASI, L.R. Petroleum contamination impact on macrobenthic communities under the influence of an oil refinery: Integrating chemical and biological multivariate data. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 78, p. 457-467, 2008.

VIDAL, W.N.; VIDAL, M.R.R. **Botânica-Organografia: Quadros sinóticos ilustrados de fanerógamos**. 3. ed. Viçosa: UFV. Impr. Univ., 1986. 114p. il.

VIRARAGHAVAN, T.; SUBRAMANIAM, K.S.; ARULDOSS, J.A. Arsenic in drinking water - Problems and solutions. **Water Science and Technology**, v. 40, no. 2, p. 69-76, 1999.

VIJAYARAGHAVAN, K.; JEGAN, J.; PALANIVELU, K.; VELAN, M. Biosorption of Cobalt (II) and Nickel (II) by Seaweeds: Batch and Column Studies. **Separation and Purification Technology**, v. 44, p. 53–59, 2005.

VIMALA, R.; CHARUMATHI, D.; DAS, N. Packed bed column studies on Cd (II) removal from industrial wastewater by macrofungus *Pleurotus platypus*. **Desalination**, v. 275, p. 291–296, 2011.

VOLESKY, B. Biosorption and Biosorbents In: VOLESKY, B. (ed.), **Biosorption of heavy metal**, 1. ed., Chapter 1.1, Boca Raton: CRC Press Inc, 1990. 396 p.

VOLESKY, B. Biosorption of metals. In: FLICKINGER, M.C.; DREW, S.W. (ed.). **Encyclopedia of bioprocess technology**, 1 ed., New York, Wiley and sons, 1999. p. 433-453.

VOLESKY, B. Detoxification of metal bearing effluents: biosorption for the next century. **Hidrometallurgy**, v. 59, p. 203-216, 2001.

VOLESKY, B. **Sorption and biosorption**. Inc. Montreal - St.Lambert, Quebec: BV-Sorbex, 2003. 316 p.

VOLESKY, B. Biosorption and me. **Water Research**, v. 41, p. 4017-4029, 2007.

VOLESKY, B., KRATOCHVIL, D. Advances in the biosorption of heavy metals. **Trends Biotechnology**, v. 16, p. 291-300, 1998.

VOLESKY, B., WEBER, J., PARK, J. M. Continuous – flow metal biosorption in a regenerable *Sargassum* column. **Water Research**, v. 37, p. 297-306, 2003.

VULLO, D.L. Microorganismos y metales pesados: Una interacción en beneficio del medio ambiente, **Química Viva**, v. 2, n. 3, p. 93-104, 2003.

WHO (WORLD HEALTH ORGANIZATION) 2001a. **Arsenic and arsenic compounds**. Geneva: WHO, 2001. 2. ed. Não paginado. (Environmental health criteria, 224). Disponível Em: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc224.htm>. Acesso em: 10 mar. 2010.

WAINIPEE, W; WEISS, D.J.; SEPHTON, M.A.; COLES, B.J.; UNSWORTH, C.; COURT, R. 2010. The effect of crude oil on arsenate adsorption on goethite. **Water Research**, v. 44, p. 5673 – 5683, 2010.

WHO (WORLD HEALTH ORGANIZATION) 2001b. **Safe water technology for arsenic removal**, Geneva: WHO, 2001. 98 p. Disponível Em: <[http://www.who.int/entity/water\\_sanitation\\_health/dwq/arsenicun6.pdf](http://www.who.int/entity/water_sanitation_health/dwq/arsenicun6.pdf)>. Acesso em: 26 mar. 2011.

WIGGERS, D.; ANNUNCIADO, T.R.; AMICO, S.C.; SYDENSTRIKER, T. H. D. 2004. Fibras vegetais utilizadas como sorventes no setor do petróleo. In: **Encontro do Programa de Recursos Humanos em Petróleo e Gás Natural do Paraná**, 4., 2004, Curitiba. **Anais...** Curitiba. Não paginado.

ZUQUETTE, L. V.; SILVA JR, E. M.; GARCIA A. Aspectos de sorção para os materiais inconsolidados da região de São Carlos (SP), Brasil. **REM: Revista Escola de Minas**, v. 61, n. 2, p. 219-230, 2008.

ZHANG. F-S; ITOH, H. Photocatalytic oxidation and removal of arsenite from water using slag-iron oxide-TiO<sub>2</sub>. **Adsorbent. Chemosphere**, v. 65, p. 125–131, 2006.