

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

Xisto Retornado e Pó da Casca do Coco Verde como Sorventes Alternativos para Arsênio e Óleos e Graxas

PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA

Dilma Vana Rouseff

Presidente

Michel Miguel Elias Temer Lulia

Vice-Presidente

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO

Marco Antonio Raupp

Ministro do Estado da Ciência, Tecnologia e Inovação

Luiz Antonio Rodrigues Elias

Secretário-Executivo

Arquimedes Diógenes Ciloni

Subsecretário de Coordenação das Unidades de Pesquisa

CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

Fernando Antonio Freitas Lins

Diretor

Andréa Camardella de Lima Rizzo

Coordenador de Planejamento, Acompanhamento e Avaliação

Arnaldo Alcover Neto

Coordenador de Análises Minerais

Carlos César Peiter

Coordenador de Apoio Tecnológico à Micro e Pequena Empresa

Claudio Schneider

Coordenador de Processos Minerais

Cosme Antônio de Moraes Regly

Coordenador de Administração

Ronaldo Luiz Correa dos Santos

Coordenador de Processos Metalúrgicos e Ambientais

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

ISSN 0103-7374

ISBN 978-85-61121-97-6

STA - 64

Xisto Retornado e Pó da Casca do Coco Verde como Sorventes Alternativos para Arsênio e Óleos e Graxas

Adriana Loeser

Bióloga, Mestre em Engenharia Ambiental, Poli/EQ/UFRJ

Cláudia Duarte da Cunha

Engenheira Química, D.Sc., CETEM/MCTI

Selma Gomes Ferreira Leite

Engenheira Química, D.Sc., Escola de Química/UFRJ

Fernando Jorge Santos Oliveira

Engenheiro Químico, D.Sc., Petróleo Brasileiro S.A

CETEM/MCTI

2012

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

Luis Gonzaga Santos Sobral

Editor

Andréa Camardella de Lima Rizzo

Subeditor

CONSELHO EDITORIAL

Marisa B. de M. Monte (CETEM), Paulo Sérgio Moreira Soares (CETEM), Saulo Rodrigues P. Filho (CETEM), Sílvia Gonçalves Egler (CETEM), Vicente Paulo de Souza (CETEM), Antonio Carlos Augusto da Costa (UERJ), Fátima Maria Zanom Zotin (UERJ), Jorge Rubio (UFRGS), José Ribeiro Aires (CENPES), Luis Enrique Sánches (EPUSP), Virgínia Sampaio Ciminelli (UFMG).

A Série Tecnologia Ambiental divulga trabalhos relacionados ao setor minero-metalúrgico, nas áreas de tratamento e recuperação ambiental, que tenham sido desenvolvidos, ao menos em parte, no CETEM.

O conteúdo desse trabalho é de responsabilidade exclusiva do(s) autor(es).

Valéria Cristina de Souza

Coordenação Editorial

Vera Lúcia Espírito Santo Souza

Programação Visual

Cláudia Duarte da Cunha

Editoreção Eletrônica

Andrezza Milheiro

Revisão

Xisto Retortado e Pó a Casca do Coco Verde como Sorventes Alternativos para Arsênio e Óleos e Graxas/
Adriana Loeser dos Santos Barbosa [et al.]. —Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2012.

71p. (Série Tecnologia Ambiental, 64)

1. Sorção. 2. Sorventes alternativos. 3. Fluxo contínuo. 4. Arsênio. 5. Óleos e graxas. I. Centro de Tecnologia Mineral. II. Loeser, Adriana. III. Cunha, Cláudia Duarte. IV. Leite, Selma G. Ferreira. V. Oliveira, Fernando Jorge Santos. VIII. Série.

SUMÁRIO

RESUMO	7
ABSTRACT	8
1 INTRODUÇÃO	9
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
2.1 O Petróleo	11
2.2 O Arsênio	15
2.3 A Sorção e a Biossorção	21
2.4 O Xisto Retortado	29
2.5 O Pó da Casca do Coco Verde	32
3 EXPERIMENTAL	36
3.1 Materiais e Métodos	36
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
4.1 Caracterização Básica do Efluente	40
4.2 Ensaio 1 – Xisto Retortado	41
4.3 Ensaio 2 – Pó da Casca do Coco Verde	46
5 CONCLUSÕES	52
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53

RESUMO

Os processos de sorção/biossorção utilizando materiais sorventes alternativos podem ser uma solução técnica de baixo custo para o tratamento de efluentes contaminados, especialmente por hidrocarbonetos e metais. O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência do xisto retortado (XR) e do pó da casca do coco verde na remoção de arsênio (As) e óleos e graxas (O&G) de um 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.

O sistema contendo XR tratou mais de 7L de efluente em 9h de operação, tendo removido cerca de 70% de O&G ($C_0=52\text{mg/L}$) e quase 100% de As ($C_0=50,80\text{mg/L}$). A adição de uma segunda coluna a este sistema acrescentou três horas ao tempo de operação do sistema. Já o sistema contendo pó da casca do coco não atingiu o ponto de ruptura de O&G (20mg/L) ou o esgotamento em nove horas, removendo aproximadamente 80% de O&G ($C_0=61\text{mg/L}$) e tratou 7L de solução.

O xisto retortado foi eficiente na remoção de O&G e ainda mais eficiente para a remoção de As. Já o pó da casca do coco verde obteve bons resultados para a remoção de O&G, mas foi ineficiente na remoção de As, contrariando as expectativas iniciais.

Palavras-chave

Sorção, sorventes alternativos, arsênio, óleos e graxas.

ABSTRACT

The sorption processes using alternative sorbent materials can be a low-cost technique for treating wastewater, especially contaminated by hydrocarbons and metals. This study aimed at evaluating the efficiency of retorted shale (XR) and green coconut husk powder (PCCV) to remove arsenic (As) and oil and grease (O&G) from a real effluent, in a continuous sorption system using fixed-bed column, in laboratory scale experiment. In addition, the present work also aimed at investigating the effects of adding a second column for reducing the system service time.

The retorted shale bearing system removed about 70% of O&G ($C_0=52\text{mg/L}$) and almost 100% ($C_0= 50.80\text{mg/L}$) of As. The addition of a second column increased three hours to the system service time. The system with coconut husk powder did not reach the O&G breakthrough point (20 mg/L) or the exhaustion in 9 hours of operation, removing about 80% ($C_0=61\text{mg/L}$) of O&G in both columns and also treated 7L of solution.

The retorted shale was efficient to remove O&G and even more efficient to remove As. The system with coconut husk powder reached good results for the O&G removal; however, this system was ineffective for the As removal, contrary to initial expectations.

Keywords

Sorption, alternative sorbents, arsenic, oil and grease.

1 | INTRODUÇÃO

As atividades industriais e de obtenção de energia, apesar de serem essenciais para a melhoria de nossa qualidade de vida, em virtude dos serviços e bens de consumo que nos proporcionam, são responsáveis por grandes níveis de degradação ambiental. Isto acontece devido à enorme geração de resíduos sólidos e aos elevados níveis de lançamentos de gases e efluentes contendo diversos compostos orgânicos e inorgânicos, como os hidrocarbonetos e o arsênio, que podem causar diversos efeitos prejudiciais aos organismos, tais como distúrbios dermatológicos e carcinogênicos, podendo, ainda, levar à morte (ATSDR, 2007; MOHAN & PITTMAN JÚNIOR, 2007; RIBEIRO, 2007; ATSDR, 2009; HUSSEIN *et al.*, 2009). Por conta disto, para amenizar o problema e evitar essa contaminação, a legislação brasileira estabelece condições e padrões de lançamento de efluentes em corpos d'água receptores através da resolução CONAMA 430/2011 e, desde o ano de 2010, com a promulgação da Política Nacional dos Resíduos Sólidos (Lei 12.305/2010), os geradores de resíduos são responsáveis por providenciar uma destinação ambientalmente adequada a esses resíduos.

Este quadro tem incentivado a busca por soluções economicamente viáveis para o tratamento dos subprodutos das atividades humanas. Um exemplo é o uso de resíduos minerais e de biomassa residual para a remoção de contaminantes (PRADO, 2008; PRADO *et al.*, 2008; HUSSEIN *et al.*, 2009; SARI & TUZEN, 2009; SEOLATTO *et al.*, 2009; BAIG *et al.*, 2010), como alternativas promissoras por apresentarem vantagens econômicas e ambientais.

Considerando esta problemática, o objetivo deste estudo foi verificar se o xisto retornado (um resíduo derivado da pirólise do minério de xisto para a obtenção de hidrocarbonetos) e o pó da casca do coco verde (um bioproduto obtido do beneficiamento de cascas do coco verde) podem ser utilizados como material alternativo para a remoção de óleos e graxas e arsênio de um efluente real, adequando-os a níveis aceitáveis pela legislação e visando a sua aplicação em escala real. Para isto, o desempenho destes materiais foi avaliado através da montagem de sistemas contínuos de sorção em colunas de leito fixo, em escala de bancada.

2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 | O Petróleo

O petróleo é uma mistura complexa, produto da transformação e decomposição da matéria orgânica, depositada ao longo de milhões de anos nos fundos dos mares, lagos e pântanos, sob condições ideais de temperatura e pressão (PEDROZO *et al.*, 2002; VALENÇA, 2010), composta, em sua maior parte, por hidrocarbonetos.

Esta mistura de compostos 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 conhecidos genericamente como intemperismo (diluição, evaporação/volatilização, adsorção/precipitação, biodegradação e foto-oxidação). Estes fenômenos tendem a reduzir as concentrações no ambiente receptor, alteram a sua composição e a sua toxicidade para os organismos (OGP, 2005, SILVA, 2005).

O petróleo vem sendo utilizado, desde a antiguidade, para diversos fins e por vários povos (Quadro 1), desde babilônios, fenícios, egípcios até os índios pré-colombianos. Atualmente, é uma das mais importantes fontes de energia e matérias-primas, tais como polímeros sintéticos e produtos químicos para todo o mundo. Este fato tem acarretado um aumento no número de casos de contaminação ambiental relacionados a sua obtenção e utilização (SILVA, 2005; HUSSEIN *et al.*, 2008) e, uma vez que sua composição química e propriedades físicas são

variadas, o tratamento das áreas contaminadas por hidrocarbonetos e/ou seus produtos e subprodutos é bastante difícil (RIZZO *et al.*, 2002; MELLO, 2007).

Quadro 1. Diversos usos do petróleo na antiguidade.

Montagem de tijolos	Embalsamamento
Calefação de embarcações (betume)	Fins bélicos
Pavimentação de estradas	Impermeabilização

Fonte: THOMAS, 2001 *apud* VALENÇA, 2010; ANEEL, 2008.

A poluição por óleo 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 a sua afinidade com óleos e gorduras, podem facilmente penetrar nas membranas das células e se acumular nos organismos.

Diversos estudos apresentam vários efeitos negativos relacionados aos hidrocarbonetos. Benzeno pode causar câncer em seres humanos (ATSDR, 2007) e causar sérios danos à biota quando associado ao tolueno e xileno, formando o BTEX (JEONG e CHO, 2007 *apud* RIBEIRO, 2007). Aromáticos solúveis em água de derramamento de óleo cru podem causar morte de organismos marinhos ou perturbar os sistemas de comunicação dos mesmos (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 desse ambiente (VENTURINI *et al.*, 2008). Em 2010, a FRENTE NACIONAL DOS PETROLEIROS - FNP relacionou como alguns dos principais transtornos causados para quem trabalha nas diversas etapas do beneficiamento do petróleo (produção, refino e distribuição) o desenvolvimento de câncer no pâncreas, os transtornos mentais/de personalidade, doença tóxica do fígado e “encefalopatia tóxica aguda”.

Como consequência destes aspectos negativos relacionados ao petróleo, tem-se aumentado as pressões sociais e de órgãos ambientais para o controle de impactos (SILVA, 2005; HUSSEIN *et al.*, 2008). Um mecanismo para este controle é o estabelecimento de um limite de concentração de óleo permitido para despejos de efluente em corpos aquáticos, estabelecido pela Resolução 430/2011 do CONAMA, que é de 20mg/L.

Por este motivo, há um grande interesse no desenvolvimento de tratamentos de águas residuárias visando a níveis aceitáveis de contaminação para o descarte.

As diferentes técnicas de remoção de óleo atualmente utilizadas no tratamento de águas produzidas incluem 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) (AHMADUN *et al.*, 2009). Em seguida, serão apresentados alguns estudos sobre tecnologias que vêm sendo desenvolvidas para o mesmo fim.

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 flotor ($C_0 = 70$ a 80 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 250mg/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 colaboradores (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 ($v = 2,8\text{L}$) 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 colaboradores 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, na remoção de óleo presente em água (efluente sintético) através de sistema em batelada. A LN alcançou os melhores resultados, atingindo 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.

Neste contexto, os processos de sorção têm despertado bastante interesse por serem eficazes para serem associados ao tratamento de efluentes contendo metais pesados e contaminantes orgânicos (PRADO *et al.*, 2008).

2.2 | O Arsênio

O arsênio é um metaloide sólido, cristalino e acinzentado, amplamente distribuído na crosta terrestre. Ele ocorre em quantidades muito baixas nas rochas, solo, água e ar, aparecendo em 4 estados de oxidação diferentes (+5, +3, -3 e 0), sendo o arsênio elementar insolúvel 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 & ALI, 2000).

Em águas naturais, o arsênio pode ocorrer como arsenito, arseniato, íon monometilarsônico (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. alli*, 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 & HUNT, 1993 *apud* BARRA *et al.*,2000).

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 também em fogos de artifício. O arsênio aparece, ainda, em efluentes derivados do refino de petróleo e em rejeitos provenientes da mineração. Na agricultura, o arsênio encontra-se em herbicidas, inseticidas, desfolhantes e fertilizantes (BURGUERA & BURGUERA 1993 *apud* BARRA *et al.*, 2000; BARROS JUNIOR, 2001; ANIRUDHAN & UNNITHAN, 2007; ATSDR, 2009). Já 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).

Mas apesar de ser utilizado para o tratamento de doenças, ele possui altos níveis de toxicidade, sendo a segunda fonte mais comum de contaminação por metaloides em humanos, além de apresentar efeito cumulativo e lenta eliminação do organismo (BARROS JÚNIOR, 2001; SAKUMA, 2004; ATSDR, 2009). Alguns exemplos de efeitos da exposição crônica ao arsênio são a hiperqueratose, um crescimento anormal da camada

córnea da epiderme (RODRIGUES & MALAFAIA, 2010), a “blackfoot disease”, um tipo de gangrena nos pés (YU *et al.*, 2002 *apud* GONTIJO & BITTENCOURT, 2005), além de distúrbios nervosos, vasculares e cardíacos. Já a exposição aguda, dentre outros sintomas, pode levar a transtornos gastrointestinais, como vômitos e diarreia, choque, convulsões, aborto, além de poder ocasionar morte (ATSDR, 2009).

O nível de absorção deste elemento é dependente da solubilidade do composto. A ordem decrescente de toxicidade, segundo RODRIGUES & MALAFAIA (2008), é: arsina (AsH_3) > arsenito (As^{3+}) > arseniato (As^{5+}) > ácidos alquil arsênicos > compostos orgânicos de arsênio > arsênio elementar (As^0). Para o ser humano, o arsenito é 60 vezes mais tóxico que o arseniato.

O aumento no teor de arsênio nas águas pode ser devido a causas naturais, como o intemperismo das rochas, ou por causas antrópicas, como os despejos industriais, a mineração e o uso de agrotóxicos (ANIRUDHAN & UNNITHAN, 2007; ATSDR, 2009). Este aumento tem gerado problemas ambientais no mundo todo, especialmente em aquíferos, destacando-se casos em partes da Argentina, Bangladesh, Chile, China, Hungria, Índia (Bengala Ocidental), México, Romênia, Taiwan, Vietnã e muitas partes dos Estados Unidos, particularmente o sudoeste (SMEDLEY & KINNIBURGH, 2002). No Brasil, temos exemplos de contaminação no Quadrilátero Ferrífero (MG), no Vale do Ribeira (PR) e em Santana (AP), principalmente devido à mineração (FIGUEIREDO *et al.*, 2006).

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-desorção 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).

Por causa destes problemas, o limite da concentração de Arsênio para despejos de efluentes em corpos aquáticos é de 0,5 mg/L, de acordo com o CONAMA (Resolução 430/2011).

Algumas técnicas de remoção de arsênio, utilizadas principalmente em águas de abastecimento, são a troca iônica, a adsorção/sorção, a precipitação química/ co-precipitação, a coagulação/filtração, o uso de micro-organismos (biossorção, etc.) e as técnicas de membrana (AHMED & JAHAN, 2000 *apud* SPERLING, 2002; CORREIA, 2008; MENDES *et al.*, 2009). Geralmente, para obter melhores resultados na remoção, a maioria dessas técnicas é precedida de um tratamento oxidativo (WHO, 2001b; MENDES *et al.*, 2009). Além disto, em boa parte desses métodos, a remoção é mais eficaz quando as concentrações iniciais são relativamente mais elevadas (maiores que 100 mg/L), mas as concentrações residuais obtidas excedem 0,05 mg/L, que é o padrão de potabilidade utilizado pela maioria dos países (MOHAN & PITTMAN JR, 2007).

Mais recentemente, novas tecnologias vêm sendo testadas para a remoção de arsênio de soluções aquosas. Alguns desses estudos estão relacionados a seguir:

MAYO e colaboradores (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 elemento. Eles encontraram uma redução na concentração final acompanhada por um aumento na eficiência de remoção com a diminuição do tamanho das nanopartículas de Fe_3O_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 à 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 colaboradores, utilizando eletrocoagulação na 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 eletrólise, obteve-se 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 colaboradores (2009) propuseram o desenvolvimento e aplicação de um método para a remoção de arsênio de águas utilizando a fotocatalise heterogênea com TiO_2 para oxidação de As(III) e posterior remoção do As(V) por coprecipitação 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 de tratamento. As concentrações finais de arsênio após o processo de oxidação/remoção foram iguais a 0,2 (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.

No estudo de BAIG e colaboradores (2010), a biomassa derivada do tronco da *Acacia nilotica* foi investigada como biossorvente na 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 µg/ 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 na remoção de As de soluções aquosas, uma vez que apresentou alta capacidade sorviva, é de fácil acesso e é ambientalmente aceitável.

Das diversas técnicas que vêm sendo testadas na remoção de arsênio, a biossorção é bastante promissora por poder utilizar diversas biomassas como materiais sorventes. Além disto, ela é tecnicamente menos complexa que as técnicas tradicionais (DAVIS *et al.*, 2000).

2.3 | A Sorção e a Biossorção

A sorção é definida como o processo geral de transferência seletiva de um ou mais solutos (sorbatos), de uma fase fluida para uma fase sólida, quando há dificuldade para distinguir quais são os mecanismos envolvidos no processo (adsorção, absorção, complexação e precipitação) (VOLESKY & KRATOCHOVIL, 1998; DABROWSKI, 2001; ZUQUETTE *et al.* 2008). Esta transferência é devida à afinidade da fase sólida (sorvente) pelo soluto (sorbato), que é atraído, continuamente, até o 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 subproduto 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 da 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). Entretanto, quando há mais de uma espécie de sorbato envolvida, ex. mais de um metal, pode haver competição pelo sítio (ativo) de sorção (MILHOME, 2006).

Os materiais sorventes mais comumente utilizados são o carvão ativado e as resinas de troca iônica. Entretanto, esses materiais apresentam custos bastante elevados, o que limita a disseminação de sua utilização (NAJA & VOLESKY, 2008), já que os volumes a serem tratados são, geralmente, bastante elevados. No entanto, esta técnica permite a investigação de materiais sorventes eficazes e baratos. Neste sentido, a biossorção é uma alternativa ambiental e economicamente vantajosa (IZQUIERDO *et al.*, 2010).

Atualmente, uma das maiores preocupações das indústrias é o tratamento de efluentes, principalmente quando estes apresentam contaminação por metais. Considerando este fato, os processos de sorção também podem ser utilizados para a remoção de contaminantes de águas residuárias, já que os métodos tradicionais, tais 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) são caros ou apresentam produtos secundários relacionados, *i.e.*, lama

contendo metais (IZQUIERDO *et al.*, 2010; PINO, 2005). Neste contexto, vários tipos de biomassa e resíduos diversos vêm sendo investigados como materiais sorventes alternativos nos processos de sorção, não só para metais, mas também para contaminantes orgânicos em soluções aquosas. Na sequência são apresentados alguns exemplos de materiais recentemente utilizados para este fim.

KAMALA e colaboradores (2005) testaram o uso da planta *Garcinia cambogia* na 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 à porcentagem de remoção de As de águas subterrâneas com concentrações iniciais na faixa de 1,1 mg/L a 7,9 mg/L e 5 g/L de biossorvente, 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 dessorção, mostraram que esta biomassa imobilizada é compatível com operação em colunas. Ainda em 2005, VIJAYARAGHAVAN e colaboradores compararam o desempenho de seis espécies de algas (*Ulva reticulata*, *Turbinaria ornata*, *Sargassum ilicifolium*, *Sargassum wightii*, *Gracilaria edulis* and *Geledium sp.*) na biossorção 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 cinco ciclos de regeneração.

PINO (2005) utilizou o pó da casca do coco para a biossorção 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 limite exigidos.

No ano seguinte, PIMENTEL e colaboradores (2007) testaram o xisto retornado como adsorvente na remoção de chumbo (Pb^{2+}) através de ensaios em batelada. As isotermas construídas não só se ajustaram muito bem ao modelo de Langmuir, mas também ao de Freundlich. O tempo de equilíbrio encontrado para uma máxima remoção de Pb^{2+} foi de 240 min. com concentrações iniciais variando de 200 a 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 biossorbitiva 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) desses contaminantes.

Ainda, BAGGIO e colaboradores (2007) avaliaram a sorção de fenol por xisto retortado 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 alteraram significativamente a sorção do Fenol e que, embora o modelo de Freundlich indicasse uma baixa sorção, os resultados experimentais mostraram sorção de cerca de 30 % nas condições estudadas.

2.3.1 | O Sistema Contínuo em Colunas de Leito Fixo

O processo de sorção/ biossorção pode ser aplicado em diferentes sistemas. Dentre eles, os sistemas contínuos em colunas de leito fixo podem ser vistos como a conformação mais eficaz para a remoção contínua de metais (VOLESKY *et al.*, 2003). Estes sistemas são constituídos por colunas de

percolação recheadas com material sorvente estacionário, por onde o líquido a ser tratado percola continuamente enquanto os íons dissolvidos são removidos, diminuindo a concentração dos mesmos na solução, até que seja atingido o ponto de ruptura (“breakthrough point”), quando a concentração no efluente excede o limite estabelecido para o tratamento (ex. Limite da legislação). 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).

Um fenômeno importante que pode ocorrer neste tipo de sistema é a dessorção, que acontece quando a concentração final do sorbato torna-se maior que a inicial. O desempenho de uma coluna operando a uma vazão constante é relacionado ao comprimento e à largura da zona de sorção (VOLESKY *et al.*, 2003), que é a região entre a secção saturada e a não saturada da coluna e que se move no sentido da vazão do líquido (PADILHA, 2003) (Figura 1).

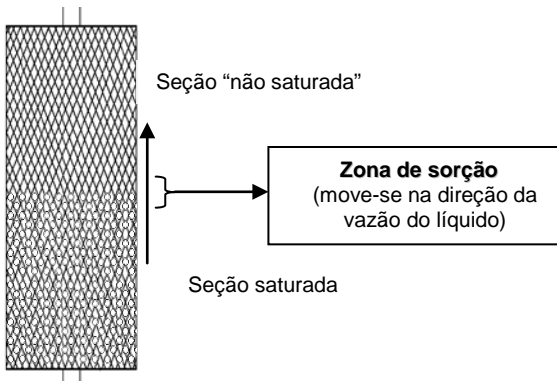


Figura 1. Desenho esquemático de uma coluna de leito fixo e sua zona de sorção.

Após a saturação, a coluna pode ser retirada do processo operacional e o seu material sorvente regenerado ou substituído para utilização em novos ciclos de sorção. A regeneração da coluna geralmente ocorre através da “lavagem” com solução ácida para eluição do metal sorvido. Estudos como o de FAGUNDES-KLEN e colaboradores (2010), VIMALA e colaboradores (2011), além de GHASEMI e colaboradores (2011), apresentaram bons desempenhos na remoção de metais de soluções sintéticas e de efluentes sem perda significatida da capacidade sortiva. Nestes três casos foram utilizados três ciclos de sorção-dessorção para remoção de cobre por *Sargassum filipendula* (3,31; 2,51 e 2,22 mequiv./g), de Cd (II) por *Pleurotus platypus* (10,27mg/g ou 52,02%; 8,60 mg/g ou 50,79%; 7,70 mg/g ou 50,32%) e de urânio por *Cystoseira indica* (capacidades de sorção de 315,43 mg/g , de 270,34 mg/g e de 248,61 mg/g), respectivamente.

Outro fator importante é que a adição de colunas ao sistema melhora seu desempenho e aumenta a sua capacidade sortiva (VOLESKY, 2001; VOLESKY, 2003, VOLESKY, 2007).

Para resumir as vantagens desta configuração, pode-se citar que ela apresenta altos rendimentos de operação, tem facilidade de aumento de escala a partir de testes de bancada e geralmente a operação dos processos é baseada em fluxo contínuo (VALDMAN, 2000; NAJA & VOLESKY, 2008). A seguir, são abordados alguns exemplos de estudos sobre a utilização de biossorventes em sistemas contínuos em colunas de leito fixo na remoção de metais e contaminantes orgânicos:

SILVA e colaboradores (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.

Em 2009, SEOLATTO e outros avaliaram o desempenho da alga *Sargassum filipendula* (3,8 g de massa seca), como biosorvente em colunas de leito fixo (50cm x Ø 2,8cm; altura do leito = 15cm), na remoção de níquel de uma solução de concentração de 50 mg/L, em dez ciclos de sorção/desorção. 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.

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 faixas de 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 à capacidade sortiva do leito foram 25,95 e 26,22 mg/g para uma C_0 de Cu_0^{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 na faixa 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.

2.4 | Xisto Retornado

O folhelho pirobetuminoso ou “xisto”, é uma rocha sedimentar siltito-argilosa – ou seja, de granulação fina, com tendência a se dividir em folhas (LEINZ & LEONARDOS, 1977; ALBA *et al.*, 2006), originário 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). Esta é uma rocha rica em querogênio, 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). Por ser uma rocha oleígena que apresenta propriedades semelhantes ao petróleo e ao carvão, o “xisto” vem sendo explorado com fins energéticos, sendo mundialmente considerado a maior fonte em potencial de hidrocarbonetos (TAIOLI, 2001; USGS, 2006). Os depósitos de folhelho pirobetuminoso estão globalmente distribuídos, apresentam idades geológicas que se estendem do Cambriano ao Terciário e podem ocorrer como pequenos depósitos ou depósitos gigantes, cuja quantidade de óleo é muitas vezes superior à obtida em alguns poços de petróleo (USGS, 2006; PIMENTEL *et al.*, 2010). No Brasil, destacam-se as formações Vale do Paraíba, com origem no Terciário e localizada no

nordeste do estado de São Paulo; e a 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 & 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). Os principais minerais encontrados no xisto desta formação, segundo COSTA NETO (1980), são 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.

Os métodos mais utilizados para extrair o querogênio da rocha são a retortagem, a combustão ou a liquefação (PIMENTEL *et al.*, 2007). No Brasil, utiliza-se a pirólise do folhelho, ou seja, do aquecimento no intervalo de 200 a 500 °C em atmosfera inerte (sem oxigênio). Este método de retortagem é conhecido como "Processo PETROSIX®", e foi atualmente modificado para o aproveitamento energético de pneus usados e inservíveis. Ao final do processo, além dos produtos de interesse (óleo combustível, nafta, gás combustível, gás liquefeito e enxofre), são obtidos subprodutos como a água oleosa e 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 (*site* AMBIENTE BRASIL).

O xisto retornado é constituído, principalmente, por argilominerais; possui elevado teor de silício (57%); apresenta elementos como fósforo, cálcio, magnésio e enxofre; é rico em micronutrientes e possui cadeias carbônicas fossilizadas (PIMENTEL *et al.*, 2010; 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). Embora a literatura desconheça os mecanismos de sorção envolvidos, cita como sítios ativos para a sorção de metais os grupos funcionais silanol, o aluminol e os grupos hidroxílicos e carboxílicos, sendo que o silanol e o aluminol formam complexos estáveis com metais (COSTA NETO *et al.*, 1981 *apud* PIMENTEL *et al.*, 2006). Além disto, o xisto retornado é um material poroso e heterogêneo, o que favorece a sorção.

Embora ele possa retornar à mina para recuperação da área minerada, sua destinação final é um dos principais problemas para a indústria de beneficiamento de xisto (PRADO *et al.*, 2008), pois no processo de retortagem há um aumento no volume do rejeito, fazendo com que ainda haja necessidade de maior superfície para a disposição final (EASAC, 2007). Além disso, os poluentes contidos no xisto retornado podem lixiviar e contaminar os recursos hídricos superficiais e subterrâneos. Portanto, o seu reaproveitamento é muito importante. Ele pode ser usado, por exemplo, na síntese de zeólitas, como fontes de

nutrientes na agricultura e como material sorvente para a remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos (PEREIRA & VITTI, 2004; FERNANDES-MACHADO & MIOTTO-BIGATÃO, 2007; PIMENTEL *et al.*, 2006; BAGGIO *et al.*, 2007; *site* PETROBRAS/SIX).

2.5 | O Pó da Casca do Coco

O coqueiro (*Cocos nucifera L.*), que chegou ao Brasil pela colonização portuguesa, vem sendo cultivado e utilizado na Índia e na Ásia continental há pelo menos 3.000 anos. (PARROTTA, 1993). DE CANDOLE (1895) reuniu argumentos que apontam para uma origem asiática, tais como correntes marítimas e rotas de navegantes; no entanto, alguns estudiosos acreditam que este vegetal tenha se originado 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 fruto do coqueiro, 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. (VIDAL & VIDAL,

1986; RAVEN *et al.*, 2007). 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).

De acordo com a 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, embora os resíduos do processamento do coco maduro (seco) sejam amplamente reutilizados (ex. tapetes, estofamentos etc.), no caso do coco verde, tanto a alta umidade (cerca de 85%) quanto as características da fibra dificultam 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 (PINO, 2005).

No Quadro 2 são apresentados os resultados de uma análise química típica da casca de coco verde do Estado do Ceará apresentada por ROSA *et al.*, (2001a).

Quadro 2. Composição química da casca do coco verde produzida no Estado do Ceará. M.O.= Matéria orgânica. Fonte: ROSA *et al.* (2001a).

N	P	K	Ca	Mg	Na	Fe	Cu	Zn	Mn	M.O.
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

O pó da casca do coco é derivado do processamento do pericarpo do coco (a casca) e, por esta razão, sua composição é variável, assim como a composição deste fruto.

A ideia de sua produção veio por conta do elevado consumo e da industrialização da água de coco. Estas atividades levam à geração de grandes quantidades de resíduos, já que a casca equivale a 85% do peso do coco. Estas são enviadas diretamente para os lixões e para os aterros sanitários, podendo ocasionar diversos problemas como a proliferação de vetores, emissão de gás metano, originado de sua decomposição, além da poluição visual e do aumento da demanda por áreas (CARRIJO *et al.*, 2002; ROSA *et al.*, 2001a; SILVEIRA, 2008). Além disto, este resíduo é de difícil decomposição, podendo levar mais de oito anos para sua completa degradação (ROSA *et al.*, 2001a).

Por este motivo, o processamento e o uso deste resíduo têm grande importância socio-econômica-ambiental, sendo uma alternativa de lucro para os sítios de produção (ROSA *et al.*, 2001b).

Dos diversos usos que a casca, a fibra e o pó da casca do coco podem apresentar, tanto na agricultura quanto na indústria (Tabela 1), o uso do pó da casca do coco tem sido indicado como biossorvente de metais. Isto acontece devido a sua porosidade, que permitiria adsorção em suas diferentes partes, assim como pela presença de grupos funcionais, tais como: carboxila, hidroxila, carbonila, entre outros (PINO, 2006; PRADO, 2008). Um bom exemplo é o estudo de DAVE e colaboradores (2012), que ao realizarem ensaios de remoção de cromo (VI) de solução sintética, utilizando resíduos de chá e pó da casca de coco (ensaios em batelada), encontraram uma

percentagem de remoção de 86% para o resíduo de chá e de 82% para o pó da casca do coco ($C_0 = 80\text{mg/L}$ e 10g/L de sorvente).

Estas características indicam um potencial deste biomaterial para uso em sistemas contínuos visando à remoção de contaminantes de efluentes industriais.

Tabela 1. Alguns exemplos de usos da casca, fibra e do pó do coco na agricultura e na indústria.

Tipo	Uso	Estudo
Produção de enzimas	Casca (toda verde)	Coelho <i>et al.</i> , (2001)
Isolante térmico e acústico (em associação com aglomerado de cortiça expandido)	Fibra	Salvador (2001)
Substrato para mudas enxertadas/ agrícola	Pó da casca do coco verde e fibra	Carrizo <i>et al.</i> , (2002); Correia <i>et al.</i> , (2003); Higuti <i>et al.</i> , (2010)
Compositos de propileno	Fibra	Ishizaki <i>et al.</i> , (2006)
Agente condicionante de solo	Pó da casca do coco verde	Rizzo (2008)
Briquetes (substituto de carvão vegetal)	Pó da casca do coco e fibra	Site BIOMAX; SILVEIRA (2008)
Composito de PET reciclado	Fibra	Abdulah & Ahmad (2012)
Material sorvente (metais, óleo, medicamentos etc.)	Pó da casca	Sousa <i>et al.</i> , (2007); Prado (2008)*; Ribeiro <i>et al.</i> ,(2011); Dave <i>et al.</i> , (2012)

3 | EXPERIMENTAL

3.1 | Materiais e métodos

3.1.1 | Materiais sorventes

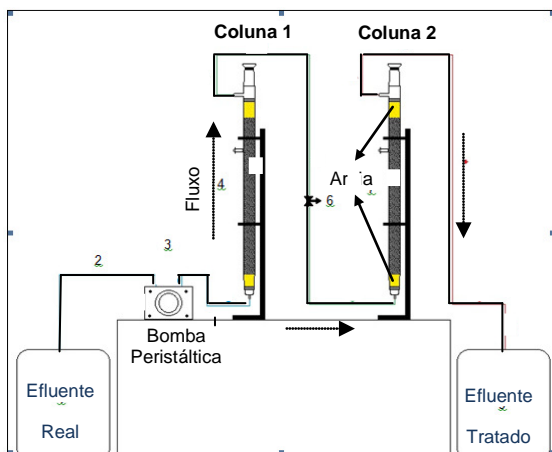
Como material sorvente foram testados o xisto retornado, proveniente da formação Irati e o pó da casca do coco verde, cedido pelo Laboratório de Bioprocessos da EMBRAPA Agroindústria Tropical (Fortaleza, CE). A quantidade em gramas dos materiais sorventes em cada coluna encontram-se no quadro 3.

Quadro 3. Quantidade de material sorvente em cada coluna, por ensaio (peso em gramas). XR = Xisto retornado; PCCV = Pó da casca do coco verde.

	Material Sorvente	Coluna 1 (g)	Coluna 2 (g)
Ensaio 1	XR	323,09	323,50
Ensaio 2	PCCV	51,57	51,19

3.1.2 | Ensaios de Sorção

Foram realizados dois ensaios de sorção, sendo um deles utilizando o xisto retornado e o outro utilizando o pó da casca do coco verde como material sorvente. Para a realização dos ensaios foram utilizados sistemas de sorção contínuos em colunas de leito fixo, nos quais duas colunas tubulares de vidro, cada uma medindo 68,0 cm x 3,0 cm Ø, foram interligadas em série (Figura 2). No sistema, apenas um tipo de material sorvente foi testado por vez.



Fonte: Barbosa, 2011.

Figura 2. Desenho esquemático do sistema contínuo contendo duas colunas de leito fixo.

Cada coluna foi preenchida com o material sorvente previamente peneirado (entre 1,68-0,84 mm ou 10-20 mesh) e umedecido com água Milli-q, o qual fora disposto entre duas telas de aço inox e duas camadas de areia (usadas como suporte).

O sistema foi alimentado com o efluente real de uma empresa de beneficiamento do minério de xisto contaminado por arsênio e óleo, em fluxo ascendente com auxílio de uma bomba dosadora peristáltica, a uma vazão média de 13 mL/min. O efluente foi previamente caracterizado por um laboratório externo.

Após a percolação pelo sistema, alíquotas foram coletadas pelo topo das colunas à 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 foi de nove horas.

3.1.3 | Quantificação dos Contaminantes

A quantificação das concentrações finais dos contaminantes nas amostras foi efetuada por laboratório externo, pelos métodos USEPA 6010 (arsênio) e USEPA 1664A (óleos e graxas). O pH das amostras foi mensurado imediatamente à sua coleta. Foram utilizados como ponto de ruptura os valores de concentração máximos permitidos para cada poluente para descarte de efluentes em corpos receptores pela Resolução CONAMA 430/2011, cujos valores são 0,5 mg/L para arsênio (As) e 20 mg/L para óleos e graxas (O&G). Este último teve como base o limite máximo permitido para óleo mineral da supracitada Resolução.

3.1.4 | Avaliação dos sistemas

A análise do desempenho dos sistemas contínuos foi baseada na construção de curvas de ruptura (“breakthrough”) de arsênio e de gráficos da concentração de óleos e graxas, que demonstram a concentração final dos contaminantes presentes no efluente processado em função do tempo. Os pontos de ruptura considerados foram 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. A partir das curvas e gráficos, foram identificados os “tempos de ruptura”, ou seja, o tempo requerido para o efluente alcançar o ponto de ruptura (a concentração máxima permitida).

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.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 | Caracterização Básica do Efluente

A caracterização básica do efluente real usado como afluente nos ensaios de sorção encontra-se na Tabela 2. O valor de óleos e graxas totais desta amostra em especial variou do primeiro ensaio (XR) para o segundo (PCCV) ensaio, de 52 mg/mL a 61 mg/L. O mesmo aconteceu para o arsênio, sendo a variação de 46,88 mg/L a 50,80 mg/L.

Tabela 2a. Caracterização básica do efluente real utilizado.

Parâmetros	Valores
Sólidos dissolvidos totais (mg/L)	816,00
Sólidos dissolvidos fixos (mg/L)	420,00
Sólidos dissolvidos voláteis (mg/L)	396,00
Sólidos sedimentáveis (mL/L)	N.D
Sólidos suspensos totais (mg/L)	210,00
Sólidos suspensos fixos (mg/L)	22,00
Sólidos suspensos voláteis (mg/L)	188,00
pH	8,33
DQO (mg O ₂ /L)	968,60
Fosfatos (mg/L)	1,20
Índice de fenóis (mg/L)	0,22

Tabela 2b. Caracterização básica do efluente real utilizado.

Parâmetros	Valores
Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	182,70
Nitrogênio Total (mg/L)	308,50
Sulfetos (mg/L)	0,02
Óleos e Graxas Totais (mg/L)	52,00 – 61,00
Arsênio (mg/L)	46,88 - 50,80
Mercurio (mg/L)	0,006

Fonte: Barbosa, 2011.

4.2 | Ensaio 1 - Xisto Retornado

Com relação ao ensaio com o xisto retornado, as concentrações iniciais do efluente real foram de 50,80 mg/L para arsênio e 52 mg/L para O&G. O comportamento do pH não variou, permanecendo constante na faixa de 7 a 8, assim como era o pH da solução inicial. Os pontos de ruptura considerados foram 0,5 mg/L para arsênio e 20 mg/L para óleos e graxas. Estes valores correspondem às concentrações máximas destes contaminantes para descarte de efluentes em corpos receptores pela Resolução CONAMA 430/2011.

O perfil de remoção do arsênio para a coluna 1 (Figura 3) permaneceu em torno do limite exigido pela legislação até seis horas de operação (= tempo de ruptura). Isto corresponde a um volume tratado de 4,86L (vazão média de 13,5 mL/min), com uma porcentagem de remoção de As total neste tempo de 98,96 % ($C_0 = 50,80$ mg/L; $C = 0,53$ mg/L).

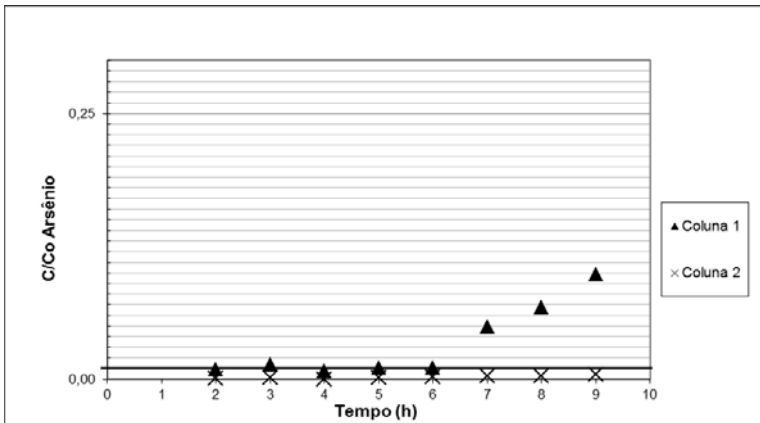


Figura 3. Curva de ruptura de arsênio pela sorção em sistema contínuo com duas colunas em série, utilizando xisto retortado como material sorvente. Linha horizontal destacada= Ponto de ruptura (0,5 mg/L / C_0). Limite de detecção do método = 0,002 mg/L. Limite de quantificação do método = 0,005 mg/L. $C_0 = 50,8$ mg/L.

Com a operação da segunda coluna, o ponto de ruptura não foi atingido até nove horas de operação, representando um acréscimo mínimo de três horas no tempo de serviço do sistema. A eficiência de remoção de As com duas colunas em nove horas de operação foi 99,57% ($C_0 = 50,80$ mg/L; $C = 0,22$ mg/L), enquanto o volume tratado foi de 7,29L (vazão média de 13,5 mL/min).

Com relação à remoção de óleos e graxas, apesar da curva de remoção da coluna 1 ter apresentado uma flutuação nas concentrações finais ligeiramente acima do limite de 20 mg/L (Figura 4), podemos considerar que o ponto de ruptura não foi atingido durante as nove horas de operação do sistema ($C_0 = 52$ mg/L).

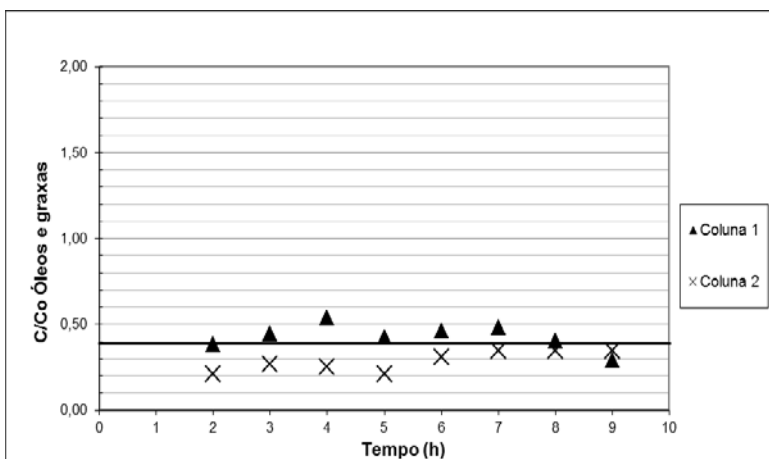


Figura 4. Gráfico da concentração de óleos e graxas pela sorção em sistema contínuo com duas colunas em série, utilizando xisto retortado como material sorvente. Linha horizontal destacada= Ponto de ruptura (20 mg/L/ C_0). Limite de detecção do método = 1,0 mg/L. Limite de quantificação do método = 3,0 mg/L. $C_0 = 52$ mg/L.

Ao adicionar a segunda coluna, as concentrações finais de O&G flutuaram abaixo do ponto de ruptura até a nona hora de operação, indicando uma melhoria na eficiência proporcionada por esta adição. A porcentagem de remoção de O&G em nove horas para a coluna 1 foi de 71,15% e para a coluna 2 foi de 65,38% ($C_0 = 52$ mg/L; $C = 18$ mg/L). Já o volume de solução tratada neste período de tempo por ambas as colunas foi de 7,29L (vazão média de 13,15 mL/min).

Neste ensaio, o XR foi bastante eficiente para a remoção de arsênio, já que reduziu quase 100% da concentração de As presente anteriormente. Além disto, a adição de mais uma coluna ao sistema elevou o tempo de operação em, no mínimo, três horas.

PRADO (2008), em seu ensaio preliminar com o XR em um sistema similar, conseguiu manter a concentração de As residual abaixo de 0,5 mg/L somente na primeira hora de operação do sistema, quando utilizou uma coluna de (22,0cm x 16,5cm Ø; $C_0 = 2,05$ mg/L). Entretanto, ao utilizar um sistema com dimensões de 19,0 cm x 12,0 Ø cm ($C_0 = 6,5$ mg/L), a concentração residual de arsênio ficou abaixo do limite estabelecido pela resolução do CONAMA (430/2011) até a terceira hora de operação do sistema.

Os bons desempenhos encontrados no ensaio com o XR para a sorção de As provavelmente são resultado da estrutura e composição deste resíduo mineral, uma vez que ele é constituído, principalmente, por argilominerais (PIMENTEL *et al.*, 2010). ONGLEY e colaboradores (2001) *apud* MOHAN & PITTMAN JUNIOR, 2007 utilizaram “Calcário de xisto”, rico em argila, para a sorção de As presente em Água nativa artificialmente contaminada e obteve uma redução nos valores de As de 0,6 mg/L para menos que 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.

De acordo com PEREIRA e colaboradores (2007), outro resíduo de mineração, o pisolito, apresentou afinidades químicas satisfatórias para a remoção de arsênio em sistema contínuo (coluna de 480mm x 9,0mm Ø; $C_0 = 50$ mg/L) e em batelada (100mL de solução a 50 mg/l As^{5+}), uma vez que os autores obtiveram remoção entre 4 e 11% no sistema contínuo e entre 24 e 58% nos testes de batelada.

Já com relação à remoção de O&G, no presente estudo o XR manteve o efluente dentro do padrão exigido por até nove

horas de operação do sistema. Além disto, a adição de uma segunda coluna resultou em melhoria na eficiência de remoção do sistema, uma vez que grande parte da carga de O&G já havia sido removida pela primeira coluna, fazendo com que a segunda mantivesse a concentração final do contaminante dentro do limite para descarte.

Após testar diferentes combinações de XR, areia e carvão ativado nos ensaios em batelada com 100 mL de efluente real oleoso e 50g de mistura (sorvente), PRADO (2008) encontrou melhores resultados para a sorção de óleo quando utilizou uma maior quantidade de XR (40g), o que indica uma elevada capacidade de remoção de óleo deste resíduo. No mesmo estudo, ao testar um sistema contínuo com uma coluna de XR (19,0 cm x 12,0 cm Ø) e outra de *Sargassum sp* (68,0 cm x 3,0 cm Ø), em um tempo de operação de três horas, o autor considerou o XR um excelente sorvente para o óleo devido a sua elevada porosidade associada à disponibilidade de sítios para a sorção.

O xisto retortado também tem se mostrado um bom material sorvente para fenol. BAGGIO *et al.* (2007) mostraram uma adsorção de cerca de 30% da carga de fenol nas condições do sistema em estudo (sistema em batelada; tempo de equilíbrio de 30h; faixa de pH de 5 a 9; granulometria de 0,05 a 2,36 mm). Também SAPELLI & MADUREIRA (2009), nos ensaios em batelada ($C_0 = 0,5$ a 4,0 mg/L; granulometria 81 e 250 μm ; 25°C), encontraram uma adsorção máxima de fenol com tempo de equilíbrio de 120 min. e um ajuste da isoterma pela equação de Freundlich e concluíram que o xisto retortado é eficiente na remoção de fenol em meio aquoso.

Ainda com relação ao fenol, em uma comparação entre três diferentes métodos de remoção no tratamento de água de retortagem, ALJARADIN (2012) encontrou uma remoção de fenol ($C_o = 29$ mg/l) de 60% (após 1h de tratamento) e 70% (após 12h) para o XR; de 89% (após 1h) e 93% (após 12h) para o carvão ativado e 10% (após 1h) para o “air stripping”. Sendo assim, ainda que o carvão ativado seja mais eficiente, o xisto retortado apresentou excelentes resultados para a remoção deste contaminante orgânico.

Devido aos bons resultados obtidos, aliado à sua produção em grandes volumes, o XR pode ser considerado promissor para aplicação em campo no tratamento de efluentes do beneficiamento do xisto contaminados com arsênio e óleo. Além disto, os resultados mostram que 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.

4.3 | Ensaio 2 – Pó da Casca do Coco Verde

No segundo ensaio, no qual o pó da casca do coco verde foi utilizado como material sorvente, as concentrações iniciais do efluente real foram de 46,88 mg/L para arsênio e 61 mg/L para O&G. Após passagem da solução pelo sistema, foi observada uma variação em seu pH, o qual iniciou-se em torno de 5 e aumentou, gradualmente, até alcançar o valor da solução inicial (entre 7 e 8) ao final do ensaio. Assim como nos ensaios com o xisto retortado, foram considerados os valores 0,5 mg/L (arsênio) e 20 mg/L (óleos e graxas) como pontos de ruptura para a avaliação do desempenho do sistema.

De acordo com o perfil de remoção do As (Figura 5), o sistema contendo PCCV não foi eficiente em remover este contaminante, não sendo, portanto, indicado para a remoção de arsênio nos sistemas em fluxo contínuo. Ao contrário do esperado, a concentração residual de arsênio aumentou em todas as amostras durante a operação do sistema e em ambas as colunas. A vazão média mensurada foi de 13 mL/min.

Este resultado foi inesperado, uma vez que esta biomassa apresentou o segundo melhor desempenho de sorção para As (III) dentre as biomassas testadas por PRADO (2008) (*Sargassum* sp., pó da casca do coco, palha de coco, casca de arroz e bagaço de cana), de acordo com as isoterma de Langmuir ($q_{\text{máx}}$ do pó da casca do coco = 6,10 mg/g) construídas na primeira etapa de seu estudo. Isto pode ser resultado de um mascaramento dos sítios de captação de arsênio pelo óleo presente no efluente real.

WAINIPEE e colaboradores (2010) relataram os efeitos do petróleo sobre a adsorção de As (V) ao utilizarem o mineral goethita (composto por óxido de ferro – FeOOH) nos testes em batelada utilizando sistemas 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 a 8, eles verificaram que a adsorção foi reduzida pela metade na goethita recoberta por petróleo, embora a adsorção tenha sido rápida (saturação em 180min.) e o óleo não tenha afetado a cinética do processo.

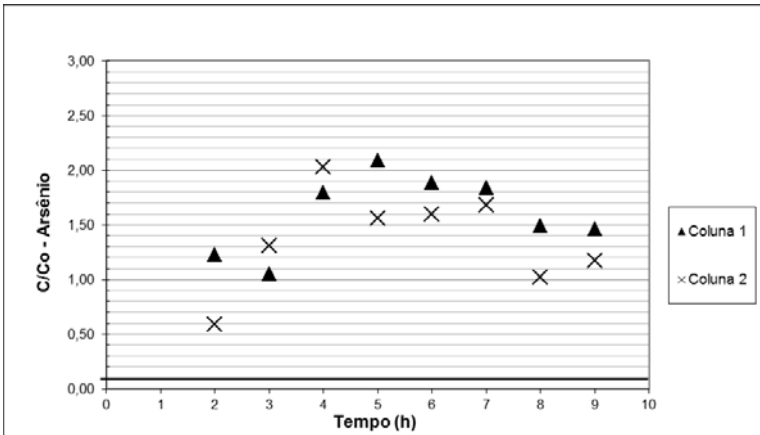


Figura 5. Curva de ruptura de arsênio pela sorção em sistema contínuo com duas colunas em série, utilizando pó da casca do coco verde como material sorvente. Linha horizontal destacada= Ponto de ruptura (0,5 mg/L / C_0). Limite de detecção do método = 0,002 mg/L. Limite de quantificação do método = 0,005 mg/L. $C_0 = 46,88$ mg/L.

PINO (2005), nos ensaios em batelada com solução sintética, com um dos metais estudados, encontrou baixa afinidade entre o pó do coco e o As (V), comparado à remoção de Cd (II), Cr (III) e Cr (VI). Isto foi atribuído à uma interação eletrostática desfavorecida, uma vez que predominariam cargas superficiais negativas no PCCV, assim como de formas negativas de As na faixa de pH por ela empregada (4 a 9).

PONTONI & FABBRICINO (2012), ao revisarem o uso de quitosana e derivados na remoção de arsênio de soluções aquosas, concluíram que o processo de captação por este sorvente orgânico é fortemente dependente das condições de pH, que afetam tanto protonação do polímero quanto a ionização do arsênio. Neste caso, a captação de arseniato

geralmente seria mais favorável em condições ácidas, enquanto captação de arsenito seria menos dependente do pH. Eles também afirmam que o mecanismo de remoção baseia-se, principalmente, na atração eletrostática.

Embora PINO (2005) e PONTONI & FABBRICINO (2012) tenham chamado atenção para a importância das interações eletrostáticas entre o arsênio e os biossorventes, neste estudo não foram realizados testes de especiação de arsênio para cada ensaio, não sendo possível afirmar qual espécie prevaleceu no sistema.

Com relação à remoção de O&G, é possível observar, no gráfico obtido (Figura 6), que apesar de apresentar ligeira flutuação, o sistema foi eficiente em manter a concentração deste contaminante abaixo do limite permitido pela legislação (20 mg/L) durante as nove horas de operação do sistema (C_0 de O&G = 61,00 mg/L). Como não houve indícios de saturação das colunas, não foi possível avaliar os efeitos da adição da segunda coluna no tempo de operação do sistema. O volume tratado nas nove horas de funcionamento do sistema foi de 7,29L (vazão 13,5 ml/min) e o percentual de remoção de O&G na 9ª h 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.

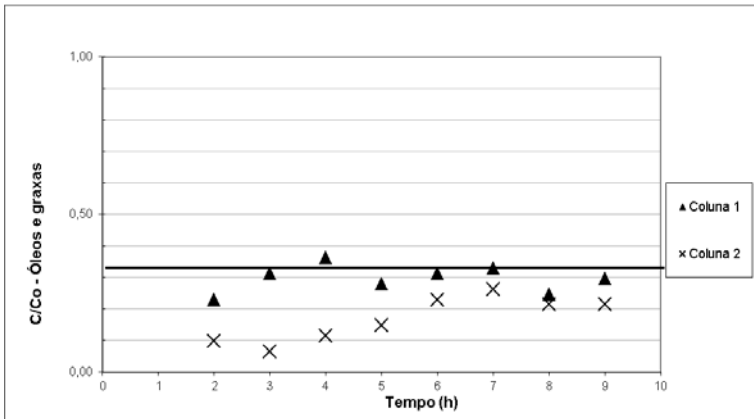


Figura 6. Gráfico da concentração de óleos e graxas pela sorção em sistema contínuo com duas colunas em série, utilizando pó da casca do coco verde como material sorvente. Linha horizontal destacada= Ponto de ruptura ($20 \text{ mg/L} / C_0$). Limite de detecção do método = $1,0 \text{ mg/L}$. Limite de quantificação do método = $3,0 \text{ mg/L}$. $C_0 = 61 \text{ mg/L}$.

O bom desempenho do PCCV na remoção de O&G pode ser atribuído à sua morfologia porosa. De acordo com VOLESKY (1999), 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 2007, SILVA e colaboradores usaram bagaço de cana-de-açúcar na sorção contínua de hexano, heptano e iso-octano. Os autores obtiveram remoção de 100% desses hidrocarbonetos em 50s e de 50% em 80s de operação do sistema (entrada global = 15%, 5:5:5); entretanto, utilizaram uma solução sintética somente com os contaminantes de interesse.

O sistema de sorção com pó da casca do coco, apesar de ter sido ineficiente para remoção de As, foi um pouco superior que o sistema com o xisto retornado para a sorção de O&G . Por este motivo, uma associação entre estes materiais sorventes apresenta-se como uma alternativa atrativa no tratamento de efluentes multicontaminados contendo As e óleo. Esta associação possui, ainda, um grande potencial para aplicação em campo, principalmente ao serem considerados os grandes volumes de solução tratados, a abundância e facilidade de obtenção de ambos os materiais, além de não necessitarem de tratamentos prévios complexos para serem utilizados.

5 | CONCLUSÕES

O xisto retortado mostrou-se um bom material sorvente tanto para arsênio quanto para óleos e graxas, alcançando uma remoção de mais de 99% para o primeiro e de 70% para o segundo contaminante. Nos melhores resultados, tratou-se mais de 7L de efluente em nove horas de operação. Além disto, a adição de uma coluna ao sistema de sorção resultou em um aumento no tempo de operação de três horas na remoção de arsênio.

Apesar do pó da casca do coco verde ter sido ineficiente na remoção de arsênio no sistema de sorção em leito fixo, ele apresentou um excelente desempenho na remoção de óleo, uma vez que removeu cerca de 80% deste contaminante do efluente oleoso e o sistema não atingiu o ponto de ruptura até nove horas de operação. Diante das vantagens e as deficiências de cada resíduo utilizado como material sorvente, a utilização dos dois tipos associados apresenta potencial na remoção de óleos e metais de efluentes multicontaminados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDULLAH, N.M. & AHMAD, I. 2012. Effect of Chemical Treatment on Mechanical and Water-Sorption Properties Coconut Fiber-Unsaturated Polyester from Recycled PET. International Scholarly Research Network, ISRN Materials Science, Volume 2012, Article ID 134683, 8 pages.
- AHMADUN, F., PENDASHTEH, A., ABDULLAH, L.C., BIAK, D.R.A., MADAENI, S.S., ABIDIN, Z.Z. 2009. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. Journal of Hazardous Materials, v. 170, p. 530–551.
- 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> Acesso em: 25 abr. 2010.
- ALJARADIN, M. 2012. Comparison of Retort Water Treatment Methods – A Case Study in Jordan. VATTEN – Journal of Water Management and Research, v. 68, p. 37–41.
- AMBIENTE BRASIL. Site Institucional. Reciclagem de pneus pela retortagem. Disponível em: <http://ambientes.ambientebrasil.com.br/residuos/reciclagem/reciclagem_de_pneus_pela_retortagem.html>. Acesso em: 25 abr. 2011.
- 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> Acesso em: 13 abr. 2011.

- ANIRUDHAN, T.S. & UNNITHAN, M.R. 2007. Arsenic(V) removal from aqueous solutions using an anion exchanger derived from coconut coir pith and its recovery. *Chemosphere*, v. 66, p. 60–66.
- 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. 2010. Biosorption studies on powder of stem of *Acacia nilotica*: Removal of arsenic from surface water. *Journal of Hazardous Materials*, v.178, p. 941–948.
- BAGGIO, A., MANGRICH, A.S., MESSERSCHMIDT, I., PEREIRA, B.F. & PILLON, C.N. 2007. Avaliação da sorção de fenol em solução aquosa por xisto retornado. In: 30 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia, SP. Anais da 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.
- BALASUBRAMANIAN, N., KOJIMA, T., AHMED BASHA, C., SRINIVASAKANNAN, C. 2009. Removal of arsenic from aqueous solution using electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 167, p. 966–969.

- BARBOSA, A.L.S. 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. 2011. 96p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.
- BARRA, C.M., SANTELLI, R.E., ABRÃO, J.J., DE LA GUARDIÃ, M. 2000. Especificação de Arsênio – Uma Revisão. Química Nova, v. 23, n^o. 1, p. 58-70.
- BARROS JÚNIOR, L.M. Biossorção de metais pesados presentes em águas de produção de campos de petróleo. 2001. 134 p. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- BIOMAX INDÚSTRIA DE MÁQUINAS. 2012. Site Institucional. O Briquete – alternativa energética. Disponível em: < <http://www.biomaxind.com.br/site/br/briquete.html>> Acesso em: 12 jun.
- BRANDÃO, P.C. 2006. Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes. 2006.147p. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.
- BRAGA, R.M. 2008. Uso de argilominerais e diatomita como adsorvente de fenóis em águas produzidas na indústria de petróleo. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010 (Política Nacional de Resíduos Sólidos). Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 3 ago. 2010. Seção 1, p. 3-7.

- CARRIJO, O.A., LIZ, R.S., MAKISHIMA, N. 2002. Fibra da casca de coco verde como substrato agrícola. *Horticultura brasileira*, v. 20, p. 533-535.
- CHAVES, F.M. 1975. O xisto betuminoso. Rio de Janeiro: Petrobras, 45 p.
- CHAVES, L.H.G., VASCONCELOS, A.C.F. 2006. 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.
- 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, n° 1). 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. 94p. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa.
- CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) 2011. Resolução n° 430/2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n° 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA.
- CORREIA, C.S.H. Contribuição para a análise da presença de arsênio em águas de abastecimento e sua remoção por precipitação química. 2008. 138 p. Dissertação de Mestrado - Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Monte da Caparica.

- CORREIA, D., ROSA, M.F., NORÕES, E.R.V., ARAUJO, F.B. 2003. 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, nº 3, p. 557-558.
- COSTA NETO, C. 1980. Xistos oleígenos: Matéria prima que o Brasil tem. *Química Nova*, v. 3, nº 2, p. 64-103.
- CUNHA, G.M.A., NETO, A.A.E., GONÇALVES, G., MEDEIROS, D., SILVA, D.N., MOTA, A.L.N., CHIAVONE-FILHO, O. 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), 2007, Campinas. Não paginado. Disponível em: <http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/4/resumos/4PDPETRO_6_2_0443-1.pdf>. Acesso em: 12 jun. 2012.
- DABROWSKI, A. Adsorption from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 93, p. 135-224, 2001.
- DAVE, P.N., PANDEY, N., THOMAS, H. 2012. Adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions on tea waste and coconut husk. *Indian Journal of Chemical Technology*, v. 19, p. 111-117.
- DAVIS, T. A., VOLESKY, B., VIEIRA, R. H. S. F. 2000. Sargassum seaweed as biosorbent for heavy metals. *Water Research*, v. 34, p. 4270-4278.
- EASAC (European Academies Science Advisory Council). A study on the EU oil shale industry – viewed in the light of the Estonian experience. 2007. A report by EASAC to the Committee on Industry, Research and Energy of the European Parliament. Disponível em: <http://www.easac.eu/fileadmin/PDF_s/reports_statements/Study.pdf>. Acesso em: 20. nov. 2011.

- 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.
- FAGUNDES-KLEN, M.R., VEIT, M.T., BORBA, C.E., BERGAMASCO, R., VAZ, L.G.L., SILVA, E.A. 2010. 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.
- FERNANDES-MACHADO, N. R. C., MIOTTO-BIGATÃO, D. M. M. 2007. 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.
- FIGUEIREDO, B.R., BORBA, R.P., ANGÉLICA, S.R. Arsênio no Brasil e Exposição Humana. 2006. 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.
- 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.
- GONTIJO, B. & BITTENCOURT, F. Arsênio: uma revisão histórica. *Anais Brasileiros de Dermatologia*. [online], 2005., v. 80, n° 1, p. 91-95.

- HIGUTI, A.R.O, SALATA, A.C., GODOY, A.R., CARDOSO, A.I.I. 2010. Produção de mudas de abóbora com diferentes doses de nitrogênio e potássio. *Bragantia*, v. 69, n° 2, p. 377-380.
- HUSSEIN, M., AMER, A.A., SAWSAN, I.I. 2008. 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.
- HUSSEIN, M., AMER, A.A. & SAWSAN, I.I. 2009. 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.
- ISHIZAKI, M.H., VISCONTI, L.L.Y, FURTADO, C.R; LEITE, M.C.A.M, LEBLADIC, J.L. 2006. 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, n° 3, p. 182-186.
- IZQUIERDO, M., GABALDÓN, C., MARZAL, P., ÁLVAREZ-HORNOS, F.J. 2010. Modeling of copper fixed-bed biosorption from wastewater by *Posidonia oceanica*. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 510–517.
- JAIN, C.K., ALI, I. Arsenic: Occurrence, toxicity and speciation techniques. 2000. *Water Research*, v. 34, p. 4304-4312.
- KAMALA, C.T., CHU, K.H., CHARY, N.S., PANDEY, P.K., RAMESH, S.L., SASTRY, A.R.K., CHANDRA SEKHAR, K. 2005. Removal of arsenic (III) from aqueous solutions using fresh and immobilized plant biomass. *Water Research*, v. 39 p. 2815–2826.
- KÄMPF, A.N., FERMINO, M.H. (Ed.). 2000. *Substratos para plantas: a base da produção vegetal em recipientes*. Porto Alegre: Genesis, 312 p.

- LEINZ, V., LEONARDOS, O. 1977. Glossário geológico. São Paulo: Companhia Editora Nacional, 236 p.
- MAYO, J.T., YAVUZ, C., YEAN, S., CONG, L., SHIPLEY, H., YU, W., FALKNER, J., KAN, A., TOMSON, M., COLVIN, V.L. 2007. The effect of nanocrystalline magnetite size on arsenic removal. *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 8, p. 71–75.
- MELLO, J.M.M. Biodegradação dos compostos BTEX em um reator com biofilme. 2007. 151p. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- MENDES, G., BELLATO, C.R., NETO, J.O.M. 2009. Fotocatálise heterogênea com TiO₂ para oxidação de arsênio e sua remoção de águas por coprecipitação com sulfato férrico. *Química Nova*, v. 32, n° 6, p. 1471-1476,
- MILHOME, M.A.L. Emprego de quitina e quitosana para adsorção de fenol de efluente de refinaria de petróleo. 2006. 90p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Brasil.
- MOHAN, D. & PITTMAN-JÚNIOR, C.U. 2007. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 142, p. 1-53.
- NAJA, G. & VOLESKY, B. 2008. Optimization of a biosorption column performance. *Environmental Science & technology*, v. 42, p. 5622-5629.
- OGP – (INTERNATIONAL ASSOCIATION OF OIL AND GÁS 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. 2010. Removal of Cu^{2+} from aqueous solution by adsorption in a fixed bed column and neural network modelling. *Chemical Engineering Journal*, v. 164, p. 56–62.
- PADILHA, F.P. Biossorção de cobre (II) de efluentes similares das indústrias de semicondutores. 2003. 79p. Tese de Mestrado - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- 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.
- PEDROZO, M.F.M.; BARBOSA, E.M.; CORSEUIL, H.X.; SCHNEIDER, M.R.; LINHARES, M.M. Ecotoxicologia e avaliação de risco do petróleo. Salvador: Centro de Recursos Ambientais, 2002. 246 p. (Cadernos de referência ambiental; v. 12).
- PEREIRA, P.A.L., DUTRA, A.J.B. & MARTINS, A.H. 2007. Adsorptive Removal of arsenic from river waters using pisolite. *Minerals Engineering*, v.20, pp.52–59.
- PEREIRA, H.S. & VITTI, G.C. 2004. Efeito do uso do xisto em características químicas do solo e nutrição do tomateiro. *Horticultura Brasileira*, v. 22, nº 2, p. 317-322.
- PETROBRAS/SIX (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. 2006. Caracterização e uso de xisto para adsorção de chumbo (II) em solução. *Cerâmica*, v.52, p. 194-199.
- PIMENTEL, P.M., GONZALEZ, G., MELO, M.F.A., MELO, D.M.A., SILVA, C.N. & ASSUNÇÃO, A.L.C. 2007. Removal of lead ions from aqueous solution by retorted shale. *Separation and Purification technology*, v. 56, pp. 348-353.
- PIMENTEL, P.M., GONZALEZ, G., MELO, M.F.A., MELO, D.M.A., SILVA, C.N. & ASSUNÇÃO, A.L.C. 2008. Kinetics and thermodynamics of Cu (II) adsorption on oil shale wastes. *Fuel Processing Technology*, v. 89, p. 62-67.
- PIMENTEL, P.M., OLIVEIRA, R.M.P.B., MELO, D.M.A., ANJOS, M.J., MELO, M.A.F. & GONZÁLEZ, G. 2010. Characterization of Retorted Shale for Use in Heavy Metal Removal. *Applied Clay Science* v.48, pp. 375–378.
- PINO, G.A.H. Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (*Cocos nucifera*). 2005. 113 p. Dissertação de Mestrado.- Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- PINO, G.A.H., MESQUITA, L.M.S., TOREM, M.L., PINTO, G.A.S. 2006. Biosorption of cadmium by green coconut shell powder. *Minerals Engineering*, v. 19, p. 380-387.
- PONTONI, L. & FABBRICINO, M. 2012. Use of chitosan and chitosan-derivatives to remove arsenic from aqueous solutions—a mini review. *Carbohydrate Research*, v. 356, p. 86–92.

- PRADO, P.F. Remoção de óleos e graxas e arsênio de efluente industrial utilizando xisto retortado. 2008. 110p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.
- PRADO, P.F. CUNHA, C.D., LEITE, S.G.F. & OLIVEIRA, F.J.S. Remoção de óleo e arsênio de efluente industrial utilizando xisto retortado. 2008. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 57 p. Série Tecnologia Ambiental, 49.
- PURSEGLOVE, J.W. 1975. Tropical crops monocotyledons. London: Blackwell Science Ltd. 2ª ed, 607p.
- RAVEN, P.H., EVERT, R.F., EICHHORN, S.E. 2007. Biologia Vegetal. 7. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan. 830 p.
- RAJAKOVIĆ-OGNJANOVIĆ, V., ALEKSIĆ, G., RAJAKOVIĆ, L.J. 2008. Governing factors for motor oil removal from water with different sorption materials. Journal of Hazardous Materials, v. 154, p. 558–563.
- 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 p. il. Tese de Doutorado. Universidade Federal Paraná, Curitiba.
- RIBEIRO, A.V.F.N., BELISÁRIO, M. GALAZZI, R.M., BALTAZAR, D.C., PEREIRA M.G., RIBEIRO, J.N. 2011. Evaluation of two bioadsorbents for removing paracetamol from aqueous media. Environmental Biotechnology (Electronic Journal of Biotechnology), v. 14, n° 6, p.1-9.

- 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).
- RIZZO, A.C., SANTOS, R.M., SOBRAL, L.G.S., & LEITE, S.G.F, Bioremediation of Brazilian Petroleum Contaminated Soil: Auxiliary Techniques Evaluation in Pilot Scale (Comunicação técnica à 10th International UFZDeltares/TNO Conference on Soil-Water Systems - ConSoil 2008, 3-6 June 2008, Província di Milano – Italy). 2008.
- RODRIGUES, A.S.L, MALAFAIA, G. 2008. Efeitos da exposição ao arsênio na saúde humana. Revista Saúde.Com, v. 4, p. 148-159.
- RODRIGUES, A.S.L & MALAFAIA, G. 2010. Contaminação por arsênio e a saúde pública. SaBios: Revista de Saúde e Biologia, v.5, nº 2, p. 34-38.
- 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. 2001a. Caracterização do pó da casca de coco verde usado como substrato agrícola. Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza. Comunicado Técnico nº 54, p. 6.
- 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. Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza. Comunicado Técnico nº 61, p.4.

- SAKUMA, A.M.A. Avaliação da exposição humana ao arsênio no Alto Vale do Ribeira, Brasil. 2004. 196p. Tese de Doutorado - Faculdade de Ciências Médicas, Universidade Estadual de Campinas.
- SALVADOR, S. Inovação de produtos ecológicos em cortiça. 2001. Projecto de Termodinâmica Aplicada apresentado ao Departamento de Engenharia Mecânica, Instituto Superior Técnico. Lisboa, 4 de Dezembro de 2001.
- SAPELLI, E. & MADUREIRA, L.A.S. Utilização de xisto retortado para remoção de fenol de solução aquosa. Anais da 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Fortaleza. 2009.
- SARI, A. & TUZEN, M. 2009. 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.
- SCHULZ, C.K. Tratamento de efluentes oleosos utilizando processos de separação por membranas. 2005. 146p. Tese de Doutorado - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- SEOLATTO, A.A., CÂMARA, M.M., TAVARES, C.R., COSSICH, E.S. & SILVA, E.A. 2009. Remoção de níquel(II) de soluções aquosas pela biomassa *Sargassum filipendula* em múltiplos ciclos de sorção-dessorção. *Acta Scientiarum. Technology*, v. 31, nº 1, p. 57-64.
- SILVA, R.H.P. Geoquímica e Impacto Ambiental do Arsênio no Vale do Ribeira (SP-PR): Área de Metalogênese. 1997. Tese de mestrado – Universidade de Campinas, Campinas.
- SILVA, A.C. Biorremediação em Sedimento Marinho Contaminado por Óleo Cru. 2005. 99p. Tese de Mestrado - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

- SILVA, V.L.M.M., GOMES, W.C. & ALSINA, O.L.S. 2007. Utilização do bagaço de cana de açúcar como biomassa adsorvente na adsorção de poluentes orgânicos. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.2, nº 1, p.27-32.
- SILVEIRA, M.S. Aproveitamento das cascas de coco verde para produção de briquete em Salvador – BA. 2008. 163p. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal da Bahia, Salvador.
- SIQUEIRA, L. A., ARAGÃO, W. M., TUPINAMBÁ, E. A. 2002. A introdução do coqueiro no Brasil, importância histórica e agronômica. Aracaju: EMBRAPA Tabuleiros Costeiros. 24p. (Documentos, 47). Disponível em: < <http://www.cpatc.embrapa.br/download/Documentos47.pdf>>. Acesso em: 10 out 2012.
- SMEDLEY, P.L.; KINNIBURGH, D.G. 2002. A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, v. 17, p. 517–568.
- SOUSA, F.W., MOREIRA, S.A., OLIVEIRA, A.G., CAVALCANTE, R.M., NASCIMENTO, R.F., ROSA, M.F. 2007. Uso da casca de coco verde como adsorvente na remoção de metais tóxicos. *Química Nova*, v. 30, nº 5, p. 1153-1157.
- 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-ms.org/bvsacd/sibesa6/docho.pdf>>. Acesso em: 12 jun. 2012.

- STACHIW, R. Modelagem e simulação do processo de adsorção de compostos orgânicos em xisto, catalisador exaurido de FCC e carvão ativado em pó. 2008. 207p. Tese de Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba.
- TAIOLI, F. 2001. Recursos energéticos. In : Teixeira W., Toledo, M.C.M, Fairchild, T.R., Taioli, F. Decifrando a Terra. p. 480-480. Oficina de Textos/USP, Reimpressão, 2001.
- 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. Scientific investigations report 2005-5294. Disponível em: <http://pubs.usgs.gov/sir/2005/5294/pdf/sir5294_508.pdf>. Acessado em 05/02/2012.
- VALDMAN, E. Uso de Sargassum sp. residual como biossorvente para cádmio, cobre e zinco. 2000. 148p. Tese de Mestrado - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- VALENÇA, S.L. Avaliação da tensão interfacial entre petróleo parafínico e superfícies com resinas epóxi. 2010. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão.
- VENTURINI, N., MUNIZ, P., BÍCEGO, M.C., MARTINS, C.C., TOMMASI, L.R. 2008. 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.

- VIDAL, W.N. & VIDAL, M.R.R. Botânica-Organografia: Quadros sinóticos ilustrados de fanerógamos. 3^a. ed. Viçosa: UFV. Impr. Univ., 1986. 114p. il.
- VIMALA, R., CHARUMATHI, D., DAS, N. 2011. Packed bed column studies on Cd (II) removal from industrial wastewater by macrofungus *Pleurotus platypus*. *Desalination*, v. 275, p. 291-296.
- VIRARAGHAVAN, T., SUBRAMANIAM, K.S., ARULDOSS, J.A. 1999. Arsenic in drinking water - Problems and solutions. *Water Science and Technology*, v. 40, n^o 2, p. 69-76.
- VIJAYARAGHAVAN, K., JEGAN, J., PALANIVELU, K., VELAN, M. 2005. Biosorption of Cobalt (II) and Nickel (II) by Seaweeds: Batch and Column Studies. *Separation and Purification Technology*, v. 44, p. 53-59.
- VOLESKY, B. Biosorption of metals. In: Flickinger, M.C., Drew, S.W. (editors). *Encyclopedia of bioprocess technology*, 1 edition, New York, Wiley and sons. 1999.p. 433-453.
- VOLESKY, B. 2001. Detoxification of metal bearing effluents: biosorption for the next century. *Hidrometallurgy*, v. 59, p. 203-216.
- VOLESKY, B. Sorption and biosorption. Inc. Montreal - St.Lambert, Quebec: BV-Sorbex. 2003. 316 p.
- VOLESKY, B. 2007. Biosorption and me. *Water Research*, v. 41, p. 4017-4029.
- VOLESKY, B. & KRATOCHVIL, D. 1998. Advances in the biosorption of heavy metals. *Trends Biotechnology*, v. 16, p. 291-300.

- VOLESKY, B., WEBER, J., PARK, J.M. 2003. Continuous – flow metal biosorption in a regenerable *Sargassum* column. *Water Research*, v. 37, p. 297-306.
- 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.
- WHO (WORLD HEALTH ORGANIZATION) 2001a. Arsenic and arsenic compounds. Geneva: WHO. 2. ed. Não paginado. (Environmental health criteria, 224). Disponível Em: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc224.htm>. Acesso em: 10 mar. 2010.
- WHO (WORLD HEALTH ORGANIZATION) 2001b. Safe water technology for arsenic removal, Geneva: WHO. 98 p. Disponível Em: <http://www.who.int/entity/water_sanitation_health/dwq/arsenicun6.pdf>. Acesso em: 26 mar. 2011.
- ZUQUETTE, L.V., SILVA JR, E.M., GARCIA, A. 2008. 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.

SÉRIES CETEM

As Séries Monográficas do CETEM são o principal material de divulgação da produção científica realizada no Centro. Até o final do ano de 2010, já foram publicados, eletronicamente e/ou impressos em papel, mais de 200 títulos, distribuídos entre as seis séries atualmente em circulação: Rochas e Minerais Industriais (SRMI), Tecnologia Mineral (STM), Tecnologia Ambiental (STA), Estudos e Documentos (SED), Gestão e Planejamento Ambiental (SGPA) e Inovação e Qualidade (SIQ). A Série Iniciação Científica consiste numa publicação eletrônica anual.

A lista das publicações poderá ser consultada em nossa homepage. As obras estão disponíveis em texto completo para download. Visite-nos em <http://www.cetem.gov.br/series>.

Últimos números da Série Tecnologia Ambiental

STA-63 - **Recovery of defective Discs in the production of New Real coins by intensive Cyanidation.** Paula Franco Cabral do Nascimento, Luis Gonzaga Santos Sobral, Carlos Eduardo Gomes de Souza, Priscila Martins da Rocha, Diogo de Oliveira Padrão, 2012.

STA-62 - **Urban Mining: the way out for recycling non-renewable metal values.** Luis Gonzaga Santos Sobral, Priscila Martins da Rocha, Diogo de Oliveira Padrão e Débora Monteiro de Oliveira, 2012.

STA-61 - **Avaliação ecotoxicológica de efluentes da indústria carbonífera.** Zuleica Carmen Castilhos, Silvia Gonçalves Egler, Hudson Jean Bianchini Couto, Silvia Cristina Alves França, Jorge Rubio, Cristiane Moreira dos Reis Pereira, Patricia Correa Araujo, 2011.

INFORMAÇÕES GERAIS

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral
Avenida Pedro Calmon, 900 – Cidade Universitária
21941-908 – Rio de Janeiro – RJ
Geral: (21) 3867-7222
Biblioteca: (21) 3865-7218 ou 3865-7233
Telefax: (21) 2260-2837
E-mail: biblioteca@cetem.gov.br
Homepage: <http://www.cetem.gov.br>

NOVAS PUBLICAÇÕES

Se você se interessar por um número maior de exemplares ou outro título de uma das nossas publicações, entre em contato com a nossa biblioteca no endereço acima.

Solicita-se permuta.

We ask for interchange.