

# CARACTERIZAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS PRODUZIDOS A PARTIR DE BIOMASSA (*Moringa oleifera*) E A PARTIR DE OSSOS BOVINOS

Juber P. de Souza <sup>1</sup>, Marcopaulo Nogueira <sup>1</sup>, José F. de Paiva <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Ouro Preto – Proagua – Eng. Ambiental  
Campus Morro do Cruzeiro, s/n  
35400-000 – Ouro Preto – MG  
juberps@yahoo.com.br

**Resumo** — As propriedades adsorptivas de um carvão dependem fundamentalmente da matéria-prima utilizada na sua fabricação e do tipo de processo de ativação empregado. Portanto, carvões produzidos a partir de bagaço de cana, de serragem, de casca de côco e de casca de sementes, podem apresentar características muito distintas quando comparados a carvões produzidos a partir de ossos bovinos. Para um dado material, a ativação química ou física pode gerar produtos muito diversos. Dessa, a ativação física é a mais utilizada comercialmente, sendo normalmente realizada com carbonização em atmosfera inerte ( $N_2$ ) e a ativação propriamente dita, em atmosfera de  $CO_2$  e/ou em vapor de  $H_2O$ . O fator determinante da qualidade do carvão é a área superficial e o volume micro e mesoporoso influenciados diretamente pelo percentual carbonáceo da amostra. Materiais vegetais possuem grande quantidade de carbono, acima de 50% em massa, logo produzem carvões com grande volume poroso. Já os resíduos ósseos bovinos possuem, em média, 10% em massa de carbono, e portanto possuem volume microporoso reduzido.

Trabalhos realizados anteriormente, utilizando a casca da semente da *Moringa oleifera*, produziram carvões em várias condições. Em uma delas foram produzidos carvões em 2 etapas, uma de pirólise - aquecimento em atmosfera de  $N_2$  - e a outra seguinte de ativação em atmosfera de  $CO_2$ . Em outra condição, os carvões foram produzidos em uma única etapa: pirólise e ativação simultâneas em atmosfera de vapor de  $H_2O$ /arraste por  $N_2$ . No primeiro caso, o aquecimento foi feito até 950°C permanecendo-se aí por até 60 minutos, seguido de enxague para retirada de cinzas; a área superficial resultante foi de cerca de 900  $m^2g^{-1}$  e a porcentagem de remoção de fenol por adsorção da ordem de 80%. No segundo caso, o melhor resultado obtido em área superficial foi de cerca de 750  $m^2g^{-1}$ , aquecimento feito até 850°C e remoção de fenol da ordem de 70%. Este trabalho estuda as variações nas características dos carvões ativados produzidos a partir da casca da semente da *Moringa oleifera* comparados a carvões produzidos a partir de ossos bovinos, trabalhando-se em uma única etapa, variando-se o tipo de gás ativante,  $CO_2$  ou vapor de  $H_2O$ , o tempo de pirólise/ativação e a temperatura de ativação. Atuando nestes parâmetros busca-se otimizar o processo de produção de carvões ativados, no sentido de obter-se um carvão de elevada área superficial específica, elevada capacidade adsorptiva e de baixo custo de investimento.

**Palavras-chave:** carvão ativado, adsorção, *Moringa*, resíduo ósseo bovino

## 1. INTRODUÇÃO

A contaminação do meio ambiente tem sido apontada como um dos maiores problemas da sociedade moderna. Como resultado de uma crescente conscientização deste problema, novas normas e legislações, cada vez mais restritivas, vêm sendo adotadas a fim de minimizar o impacto ambiental (Nogueira *et al*, 1997).

Para evitar a contaminação dos corpos d'água já existentes e adaptarem-se às novas normas e padrões de lançamentos de resíduos líquidos, parâmetros cada vez mais preconizados pela OMS, estes países estão desenvolvendo técnicas de tratamento mais

avançadas e eficientes. Dentre essas técnicas, a aplicação de carvão ativado tem apresentado uma boa resposta nestes tratamentos (Claudino, 2003).

A preparação de adsorventes de baixo custo de produção para purificação de água e tratamento de esgotos tem sido revisto atualmente (Pollard *et al*, 1992). Mais de 400.000 t de carvões são produzidas a partir de materiais crus, como casca de arroz, casca de coco e casca de sementes de *Moringa* (Marsh, H. 2002) em diferentes procedimentos, o que mostra a necessidade de se otimizar os processos de produção para maior aproveitamento da biomassa e redução do *burnoff*.

A casca da semente de *Moringa* foi escolhida pelo fato da planta, de origem africana, ser facilmente cultivável em países de clima tropical, como o Brasil. Além disso, é sabido que o extrato das sementes desta planta possui grande aplicação coagulante no processo de clarificação de águas (Jahn e Dirar, 1979). A casca da semente de *Moringa* triturada pode ser pirolisada em alta temperatura, sob atmosfera de N<sub>2</sub>, e com a adição de vapor de água ou CO<sub>2</sub> como ativantes, para a produção de carvão ativado com áreas superficiais superiores a 700 m<sup>2</sup>/g (Pollard *et al*, 1995).

Os resíduos ósseos bovinos foram escolhidos para a preparação de amostras de carvão por possuírem estrutura macroporosa formada por alicerces colagenosos onde se depositam átomos de cálcio e estruturas carbonáceas. A base porosa e a presença de carbono motivaram a escolha deste resíduo produzido em grande quantidade no Brasil, e de destinação restrita, desde a proibição de seu uso na fabricação de ração animal. Esta matéria-prima é lavada, seca e pirolisada em atmosfera inerte de N<sub>2</sub> ao mesmo tempo em que é ativada em presença de CO<sub>2</sub> ou vapor d'água.

Neste trabalho está sendo descrita a otimização do processo de produção de carvão ativado a partir da casca da semente de *Moringa oleifera* e a partir de resíduos ósseos bovinos sob ativação de vapor de água e CO<sub>2</sub> em diferentes temperaturas e fluxos (quimiometria), além da isoterma de adsorção de fenol e azul de metileno para determinação da cinética de adsorção que os carvões operam e a viabilidade do seu uso para adsorção de metal pesado de efluentes industriais.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivos gerais

Este trabalho tem como objetivo a caracterização de carvões ativados a partir da casca da semente de *Moringa oleifera* selecionando as melhores temperaturas, tempo de aquecimento, tipo de fluido ativante e fluxo. Estes carvões serão comparados aos carvões produzidos a partir de resíduos ósseos bovinos comparando a estrutura, a composição química da matéria-prima e a influência disto no volume poroso.

### 2.2 Objetivos específicos

1. Produzir carvões a partir da casca da semente de *Moringa oleifera* a temperaturas que variam de 750 a 950 °C em tempos de ativação de 5 a 60 minutos sob fluxo de ativante de 1 a 2 mL/s;
2. Produzir carvões a partir de resíduos ósseos bovinos in natura, lavados e limpos, misturados a sacarose;
3. Analisar a área superficial e o volume microporoso dos carvões produzidos;
4. Analisar em microscópio eletrônico de varredura a estrutura dos carvões produzidos
5. Testar as adsorções dos carvões produzidos para estimativa da aplicabilidade do produto na área ambiental.

## 3. METODOLOGIA

### 2.1 Preparação da matéria-prima:

Os carvões são preparados a partir da casca da semente de *Moringa* e a partir de resíduos ósseos bovinos triturados previamente em moinho de argolas durante 1 a 2 minutos. Essa biomassa triturada é armazenada em recipientes fechados dentro de dessecadores.

## 2.2 Montagem do forno:

O forno de produção de carvões é montado com uma mufla a qual aloja um reator cilíndrico de aço inoxidável interligado à tubulação condutriz de gás. Esta mufla está ligada a um termômetro digital que indica o crescimento da temperatura em função do tempo (figura 2.1).

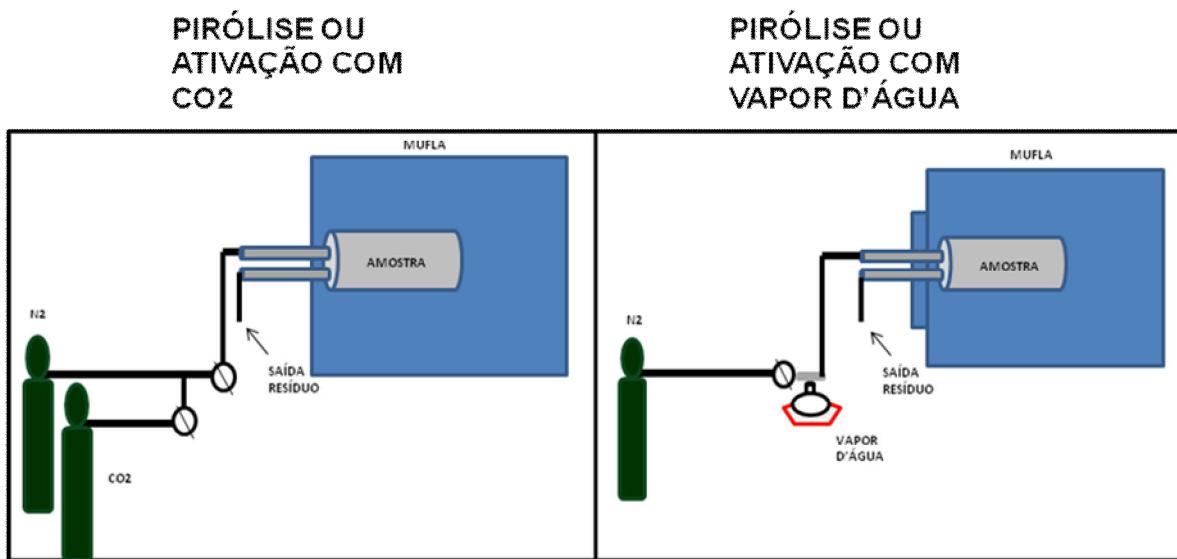


Figura 2.1: Montagem do forno para pirolisão e ativação dos carvões

## 2.3 Fluxo de gás:

Os gases, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e o vapor de água, são acoplados ao reator por mangueiras de silicone de pequeno calibre. Na ativação do carvão em presença de CO<sub>2</sub>, o gás é acoplado diretamente ao reator, previamente inerte com um fluxo de 20 minutos de N<sub>2</sub> à temperatura de 200°C, retirando todo o oxigênio ali residente. No caso da ativação em presença de vapor de água, o N<sub>2</sub> é acoplado a um balão volumétrico contendo água em ebulição (Pollard *et al*, 1992), aquecida em uma manta aquecedora, conforme mostrado na figura 1. Uma vez acoplado, este nitrogênio arrasta o vapor de água ali produzido chegando, ambos até o reator, também previamente inerte com N<sub>2</sub> durante 20 minutos.

## 2.4 Produção dos carvões:

É colocada, dentro do reator, uma massa de 15g de casca triturada ou de osso bovino triturado e o reator é colocado dentro da mufla em aquecimento. A temperatura, o fluxo de gás e o tempo de aquecimento são determinados a partir de um modelo matemático, a Quimiometria (tabela 2.1), onde através de uma matriz, Matriz de Hadamard (tabela 2.2), determina-se quais e em que grau serão as variações do processo. Depois de prontos, os carvões são armazenados em recipientes plásticos e acondicionados em dessecadores.

Tabela 2.1: Determinação dos parâmetros de produção dos carvões - Quimiometria

FATORES	CO <sub>2</sub>		VAPOR DE ÁGUA	
	NÍVEIS		NÍVEIS	
+	-		+	-
Temperatura(°C)	950	850	850	750
Tempo(min)	60	30	10	5
Fluxo(mL/s)	1	2	1	2

Tabela 2.2: matriz de Hadamard

EXPERIÊNCIA	T	T	F
1	+	+	-
2	-	+	+
3	+	-	+
4	-	-	-

Onde, T = temperatura

t = tempo

F = Fluxo de gás

Definição das amostras baseado na matriz de Hadamard:

### **CO2:**

Experiência 1: carvão produzido a 950 °C, tempo de 60 min e fluxo de CO2 de 1 mL/s  
Experiência 2: carvão produzido a 850 °C, tempo de 60 min e fluxo de CO2 de 2 mL/s  
Experiência 3: carvão produzido a 950 °C, tempo de 30 min e fluxo de CO2 de 2 mL/s  
Experiência 4: carvão produzido a 850 °C, tempo de 30 min e fluxo de CO2 de 1 mL/s

### **H2O:**

Experiência 1: carvão produzido a 850 °C, tempo de 10 min e fluxo de H2O de 1 mL/s  
Experiência 2: carvão produzido a 750 °C, tempo de 10 min e fluxo de H2O de 2 mL/s  
Experiência 3: carvão produzido a 850 °C, tempo de 05 min e fluxo de H2O de 2 mL/s  
Experiência 4: carvão produzido a 750 °C, tempo de 05 min e fluxo de H2O de 1 mL/s

## **2.5 Determinação da temperatura de ativação**

As temperaturas do processo foram definidas baseadas na curva de Análise Termogravimétrica da casca da Moringa que mostra a maior perda de massa onde os compostos celulósicos e lignínicos sofrem mudanças estruturais (Cortez *et al*, 2008).

## **2.5 Adsorção de N2 sob resfriamento – isoterma de BET (Brunauer-Emmet-Teller)**

As amostras produzidas são caracterizadas pela metodologia BET, método que relaciona a adsorção de gases em superfícies sólidas segundo o princípio de múltiplas camadas fornecendo a área superficial, o volume de microporos e mesoporos.

## **2.6 Teste de adsorção:**

### **2.6.1 Adsorção de Fenol**

O estudo de adsorção de fenol requer conhecer os dados de equilíbrio e a velocidade com que esta alcança (Hamdaoui *et al*, 2007a,b). Os dados de adsorção são obtidos das isotermas de adsorção utilizadas para avaliar a capacidade de diferentes carvões ativados

em adsorver os compostos à base de fenol. Portanto, as isotermas constituem a primeira informação experimental da qual utilizamos para escolher entre diferentes carvões, o mais apropriado para adsorver tais moléculas (Castilla, 2004; Krishnan *et al*, 2003; Kumar *et al*, 2007).

Nos experimentos de equilíbrio, os testes foram realizados pelo método estático.

Frascos de controle foram preparados para avaliar a perda de fenol da solução por volatilização e para checar a existência de contaminantes orgânicos no adsorvente (Roostaei *et al*, 2004).

### ***Obtenção das isotermas de adsorção***

As isotermas de adsorção foram obtidas a partir da massa conhecida de carvão, 0,05 g em 100 mL de solução 25 ppm de fenol, adicionado em erlenmeyers de 250 mL. O volume da solução de fenol adicionada ao carvão foi de 100 mL, ajustados em pH=6,5, ajuste com NaOH ou HCl 0,1 M (Boehm, H. P., 1994).

O processo de adsorção ocorreu sob agitação em mesa agitadora durante 24 horas para garantir que o equilíbrio fosse atingido. Após o tempo de equilíbrio, a mistura foi filtrada e uma fração de 10 mL de cada solução foi retirada e analisada em espectrofotômetro UV, em cubeta de quartzo, no comprimento de onda de 269 nm. A diferença de leitura fornece a quantidade de fenol adsorvido, segundo a equação abaixo:

$$q = [(C_0 - C) \cdot V] / W$$

onde,

q= quantidade de fenol removido da solução (mg/g)

C=concentração de fenol determinada em espectrofotômetro após a adsorção (mg.L<sup>-1</sup>)

C<sub>0</sub>=concentração inicial de fenol em solução (mg.L<sup>-1</sup>)

V= volume inicial da solução de fenol(L)

W= massa de adsorvente

## 2.6.2 Adsorção de Azul de metileno

Para a adsorção do azul de metileno, a metodologia é a mesma utilizada para a adsorção de fenol, variando-se as proporções. A massa de carvão utilizada foi de 0,030g dispersados em 60mL de uma solução 25 ppm de azul de metileno. Essa mistura foi colocada em mesa agitadora durante 24 horas (Brum *et al*, 2008). Posteriormente é filtrada e uma fração de 10 mL foi retirada e analisada em espectrofotômetro, em cubeta de quartzo, em comprimento de onde de 645 nm.

## 3. RESULTADOS PARCIAIS E DISCUSSÃO

### 3.1 Temperatura

. A análise mostrou que a ocorrência de **de ativação**

As temperaturas de ativação foram determinadas de acordo com a análise termogravimétrica da casca da semente de *Moringa* e do osso feitas no Laboratório de Análise Térmica – UFOP e no Lab. Química Inorgânica – UFMG maior perda de massa, justificada pela perda de compostos celulósicos e mudanças estruturais de compostos lignínicos, ocorrem a partir de 600 °C.

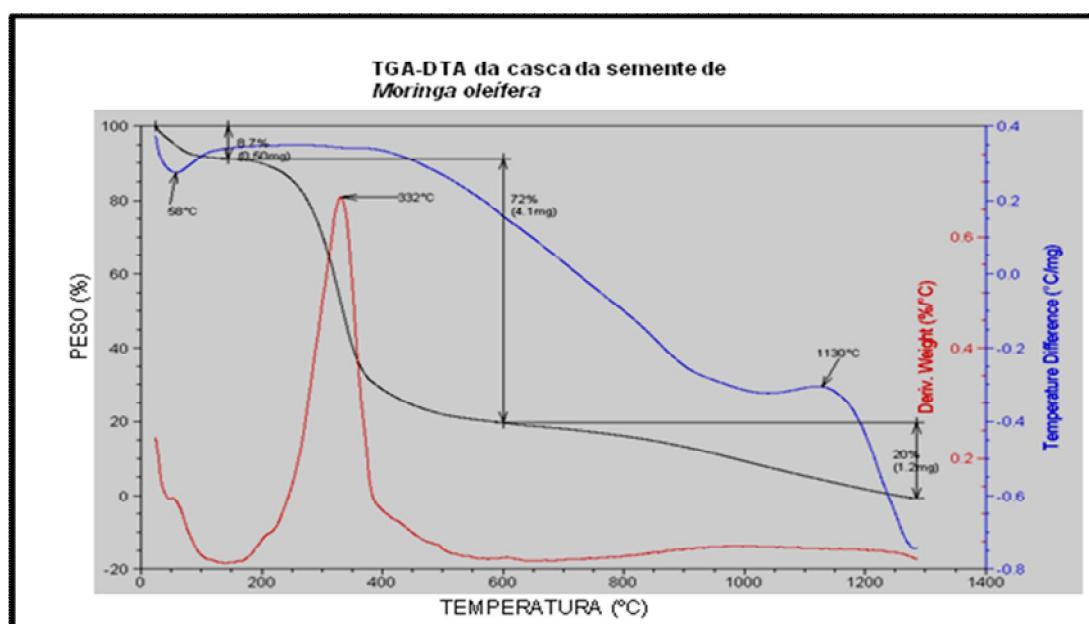


Fig. 3.1 – TGA-DTA da casca de semente de *Moringa oleifera*

### 3.2 Área superficial

A análise da isoterma de BET permitiu observar que a ativação é imprescindível para que se forme um carvão com grande área superficial e maior volume de micro e mesoporos, semelhante à de carvões comerciais. Carvões apenas pirolisados apresentam pequenas áreas superficiais e pequeno volume de microporos (tabela 3).

Tabela 3.1: isoterma de BET dos carvões produzidos SEM ATIVAÇÃO e adsorção de fenol

COD.	Amostra	Ativação	Superfície Específica BET(m <sup>2</sup> /g)	Volume de Microporos (cm <sup>3</sup> /Kg)	Burn off	Número de Fenol
	<b>750°C - 60'</b>	Sem ativação	6,9340	0,0026	72,85%	12%
	<b>750°C - 120'</b>	Sem ativação	6,8820	0,0029	70,23%	10%
	<b>850°C - 120'</b>	Sem ativação	8,8470	0,0035	69,26%	10%
	<b>950°C - 60'</b>	Sem ativação	10,6800	0,0047	69,22%	28%
	<b>950°C - 120'</b>	Sem ativação	8,4840	0,0036	70,35%	12%
	<b>750°C - 60' **</b>	Sem ativação	6,1850	0,0030	56,28%	12%
	<b>850°C - 60' **</b>	Sem ativação	5,7770	0,0027	74,95%	8%

Em amostras de carvão ativadas em atmosfera de CO<sub>2</sub> ou em atmosfera de vapor de água e observou-se que a ativação aumenta em mais de 50 vezes a área específica dos carvões (tabela 3.2 e figura 3.2).

Tabela 3.2: Isoterma BET para carvões ativados em presença de CO<sub>2</sub> ou vapor de água

Amostra	Superfície Específica BET (m <sup>2</sup> /g)	Volume Total de Poros (cm <sup>3</sup> /kg)	Volume de Microporos (cm <sup>3</sup> /kg)	Burn off	Adsorção de Fenol
<b>950/30 - CO<sub>2</sub></b>	629,9000	0,3971	0,3236	916,3000	100%
<b>850/60 - CO<sub>2</sub></b>	516,1000	0,3454	0,2479	701,8000	92%
<b>750/10 - H<sub>2</sub>O</b>	778,4000	0,2015	0,1559	441,5000	84%
<b>850/05 - H<sub>2</sub>O</b>	655,0000	0,4511	0,3290	931,6000	76%

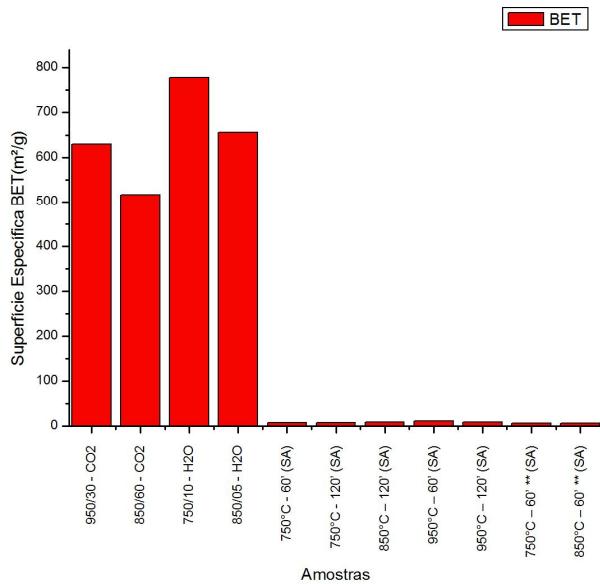


Figura 3.2 – Comparaçāo da área superficial entre amostras ativadas com CO<sub>2</sub> e vapor d'água com carvões SEM ATIVACĀO

A microscopia eletrônica de varredura MEV mostra também a diferença de porosidade de um carvão sem ativação e um carvão ativado fisicamente, CO<sub>2</sub> ou vapor d'água e de um carvão produzido a partir de resíduo ósseo bovino (figuras 3.3, 3.4 e 3.5).

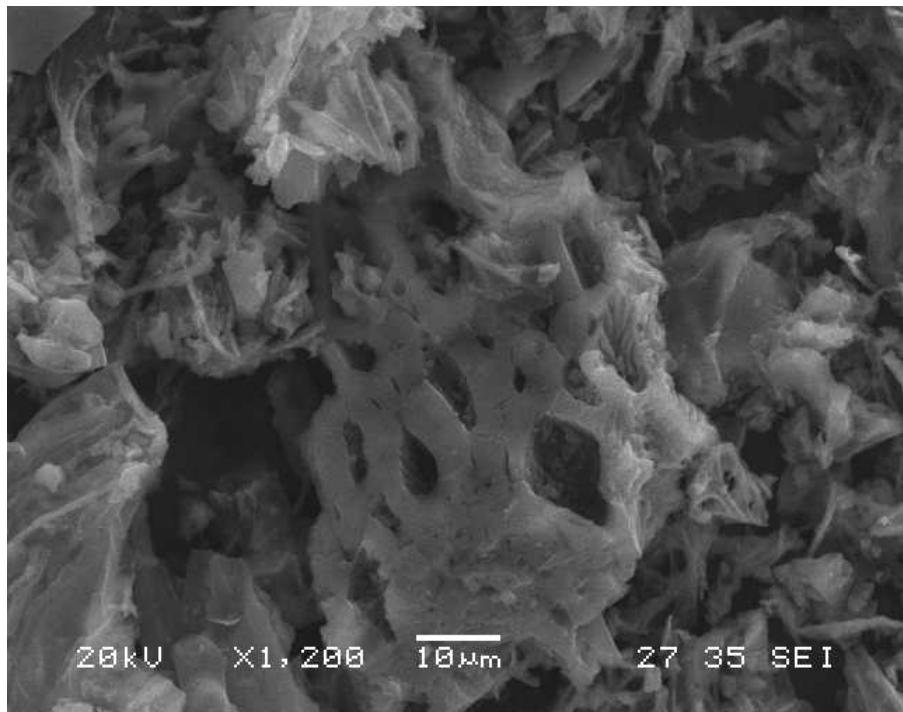


Fig 3.3 – Microscopia eletrônica de varredura de carvão produzido a 950°C/ 60' SEM ATIVACĀO com aumento de 1200x.

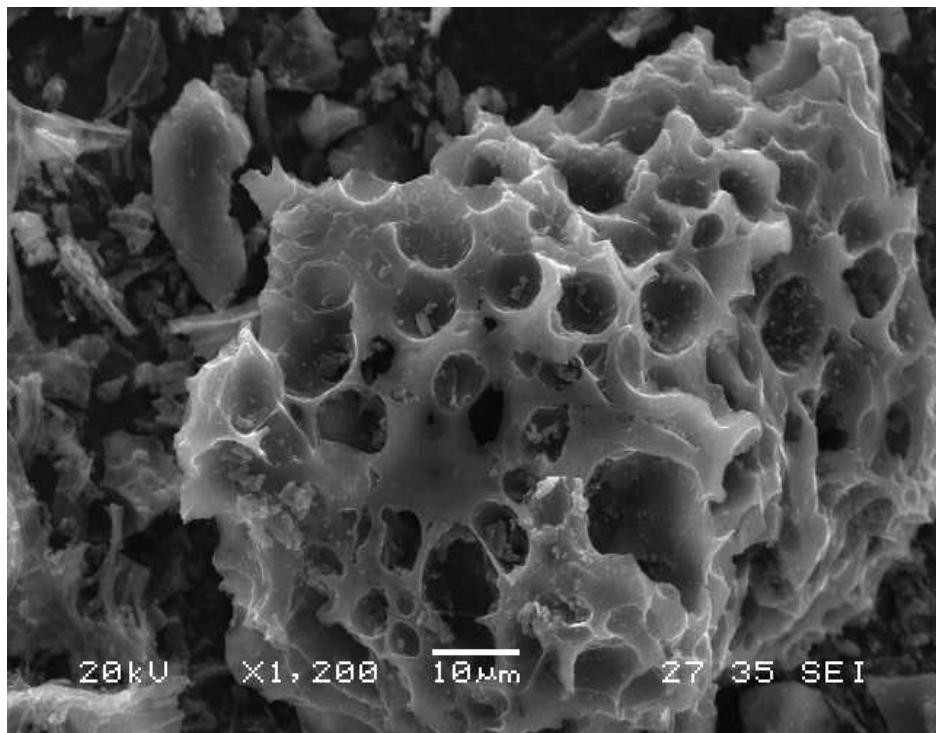


Fig. 3.4 – Microscopia eletrônica de varredura de carvão ativado com CO<sub>2</sub> a 950°C/60' com aumento de 1200x

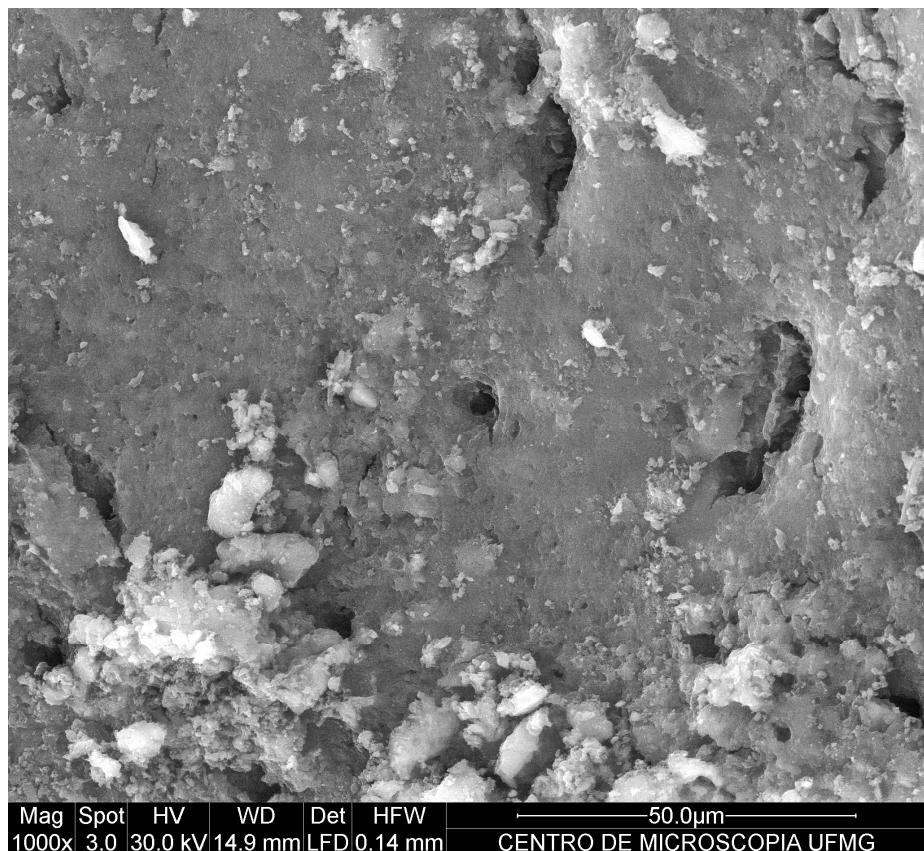
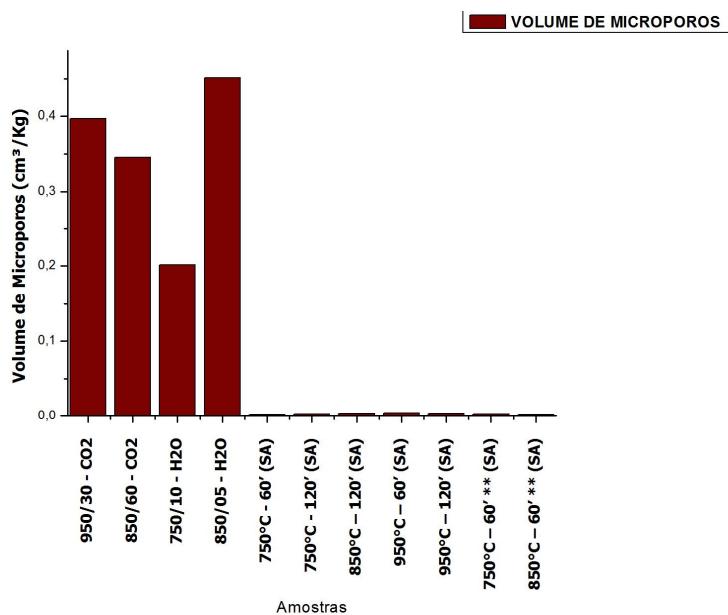


Fig. 3.5 – Microscopia eletrônica de varredura do carvão produzido a partir de resíduo de osso bovino em aumento de 1000x

Percebe-se na figura 3.5 que o carvão produzido a partir do resíduo de osso bovino possui uma estrutura porosa restrita, muito provavelmente por possuir pouco carbono em sua composição. A estrutura de microporos e de mesoporos é formada pela mudança espacial dos compostos lignino-celulósicos em altas temperaturas.

## Adsorção

As adsorções de fenol e de azul de metileno foram os parâmetros escolhidos para relacionar a área superficial com a capacidade adsorptiva dos carvões mostrado na figura 2. Nas tabelas 2 e 3 é possível perceber que o aumento de área superficial juntamente com aumento do volume de microporos promove uma maior adsorção de fenol. Estes resultados são comparados na figura 3.5 e mostram que há uma relação direta entre a área superficial dos carvões, volume de microporos e porcentagem de fenol adsorvido.



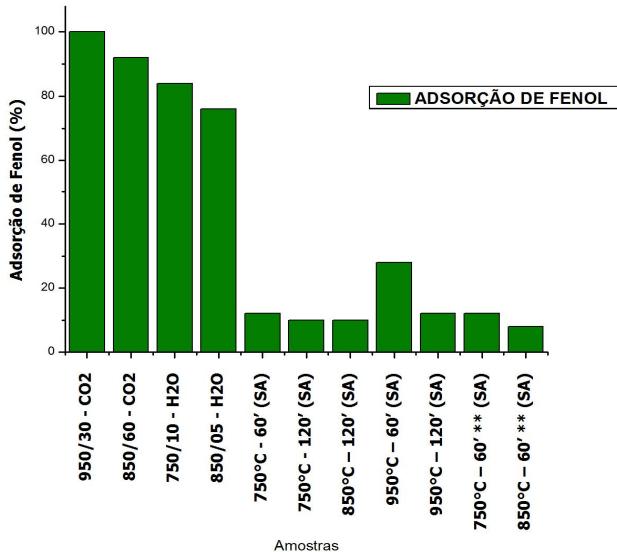


Figura 3.5 – Relação entre adsorção de fenol e volume de microporos dos carvões ativados e sem ativação

A variabilidade apresentada na figura 3.4 mostra que, carvões apenas pirolisados apresentam menor área superficial, logo apresentam menor grau de adsorção, mostrando que carvões ativados, seja com CO<sub>2</sub> ou vapor de água, apresentam maiores áreas superficiais, da ordem de 700m<sup>2</sup>/g de carvão, área superior a dos carvões comerciais NORIT PK 3-5, 660m<sup>2</sup>/g (Claudino, 2003) apresentando, portanto, uma boa capacidade adsorptiva de fenóis e de azul de metíleno.

No geral, para se analisar a adsorção de fenóis e de azul de metíleno, deve-se levar em consideração a área superficial do carvão e a distribuição do tamanho de poros (proporção relativa de macro, meso e microporos). Normalmente, para se ter um bom adsorvente, é necessário que este possua uma grande área superficial. Entretanto, só a área superficial não é suficiente para configurar como bom ou não. É necessário que este possua também alguns grupos característicos em sua superfície, além de uma boa proporção de micro, mesoporos.

As análises adsorptivas com azul de metíleno dos carvões de Moringa e dos carvões de resíduos ósseos bovinos ainda não foram feitas, mas seguirão a mesma metodologia de Boehm utilizada para adsorção de fenol.

#### 4. CONCLUSÕES PARCIAIS

Os carvões produzidos a partir da casca da semente de *Moringa oleifera* apresentaram grandes áreas superficiais (700 – 800 m<sup>2</sup>/g) superando a área de carvões comerciais, tipo NORIT PK 3-5 (660 m<sup>2</sup>/g). Estes carvões ainda apresentaram boas propriedades adsorptivas segundo a metodologia de adsorção de fenol e azul de metileno (ainda pouco testadas).

Os carvões produzidos a partir de resíduos de ossos bovinos apresentam baixa área superficial, em torno de 50 m<sup>2</sup>/g devido à baixa quantidade de carbono na matéria-prima. A mistura de fontes orgânicas ao osso bruto é uma saída para a produção de carvão de qualidade a partir de osso bovino gerando melhores resultados em volume microporoso.

Estes carvões apresentam-se como uma boa alternativa no tratamento de águas residuárias industriais, como efluentes de indústrias têxteis, galvanoplastia dentre outras. Além disso, detém grande utilidade nas estações de tratamento de águas para abastecimento humano, pois possuem grande aplicação na adsorção de substâncias orgânicas e baixo custo de produção.

Ainda será testada a capacidade adsorptiva dos carvões de *Moringa* e de ossos bovinos para adsorção de cádmio.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CLAUDINO, A., Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes, 2003. 101 folhas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, 2003.  
BOEHM, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon* [S. I.], v.32, n.5, p 759-769, 1994.

BRUM, S. S.; BIANCHI, M. L.; SILVA, V. L.; GONÇALVES, M.; GUERREIRO M. C.; OLIVEIRA, L. C. A. Preparation and Characterization of activated carbon produced from coffee waste. *Quím. Nova* [online]. v. 31, n. 5, pp. 1048-1052, 2008.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. Biomassa para energia. Campinas. Editora Unicamp. 2008. 732 p.

GREGG, S. J.; SING, K. S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press 2, p.40-48, London, 1982.

HAMDAOUI, O.; NAFFRECHOUX, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon - Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Journal of Hazardous Materials* [S.I.], v. 147, n. 1-2, p. 381-394, Aug 2007a.

HAMDAOUI, O.; NAFFRECHOUX, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon - Part II. Models with more than two parameters. *Journal of Hazardous Materials* [S.I.], v. 147, n. 1-2, p. 401-411, Aug 2007b.

JAHN, S. A. A.; DIRAR, H Studies on natural-water coagulants in the Sudan, with special reference to *Moringa-oleifera* seeds. *Water Sa* [S.I.], v. 5, n. 2, p. 90-97, 1979.

KRISHNAN, K. A. *et al.* Kinetic and equilibrium modeling of liquid-phase adsorption of lead and lead chelates on activated carbons. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* [S.I.], v. 78, n. 6, p. 642-653, 2003.

KUMAR, A. *et al.* Adsorption of phenol and 4-nitrophenol on granular activated carbon in basal salt medium: Equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials* [S.I.], v. 147, n. 1-2, p. 155-166, Aug 2007.

MARSH, H. Activated carbon compendium. Amsterdam. Elsevier Science, 2002. 300 p.

POLLARD, S. J. T. *et al.* MICROPOROUS CARBONS FROM MORINGA-OLEIFERA HUSKS FOR WATER-PURIFICATION IN LESS-DEVELOPED-COUNTRIES. *Water Research* [S.I.], v. 29, n. 1, p. 337-347, 1995.

POLLARD, S. J. T. *et al.* Characterisation and applications of activated carbon produced from *Moringa oleifera* seed husks by single-step steam pyrolysis. *Water Research* [S.I.], v. 31, n. 4, p. 759-766, 1997.

ROOSTAEI, N.; TEZEL, F. H. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption. *Journal of Environmental Management* [S.I.], v. 70, n. 2, p. 157-164, 2004.