

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS QUÍMICOS

MARCELA BREVES DE ABREU

**PREPARAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DE BAGAÇO DE CANA-DE-
AÇÚCAR E SUA APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE Cd(II) E Cu(II)**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

APUCARANA
2013

MARCELA BREVES DE ABREU

**PREPARAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DE BAGAÇO DE CANA-DE-
AÇÚCAR E SUA APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE Cd(II) E Cu(II)**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso, do Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Tecnólogo em Processos Químicos.

Orientadora: Me. Fernanda Lini Seixas

Co-orientadora: Dra. Franciele Rezende Barbosa Turbiani

APUCARANA
2013



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Diretoria do *Campus* Apucarana
Pró-Reitoria de Graduação e Educação Profissional
Graduação em Tecnologia em Processos Químicos



TERMO DE APROVAÇÃO

PREPARAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DE BAGAÇO DE CANA-DE-
AÇÚCAR E SUA APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE Cd(II) E Cu(II)

por

MARCELA BREVES DE ABREU

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentada às 14 horas do dia 04 de abril de 2013 como requisito parcial para obtenção do título de TECNÓLOGO EM PROCESSOS QUÍMICOS, Programa de Graduação em Tecnologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Apucarana. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores: Me. Fernanda Seixas (orientadora), Me. Janaina Franco e Me. Juliana Sgorlon. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado desde que atendidas às recomendações mencionadas.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha família, principalmente a minha mãe, Roseli, por ter me apoiado em minha escolha e por dar condições para que conseguisse alcançar meus objetivos.

Aos amigos que conquistei durante o curso. Daniela, pelo apoio e companheirismo. Mariane, Paulo, José Augusto, Ana Carolina e Guilherme, obrigada pela amizade e pelo auxílio nos estudos e trabalhos realizados no decorrer do curso.

A minha orientadora, professora Fernanda, que me ofereceu a oportunidade de realizar esse trabalho, acreditando em meu potencial. Obrigada pelos ensinamentos, pela paciência e dedicação.

A professora Franciele, co-orientadora, obrigada pela disponibilidade em compartilhar seus conhecimentos.

Ao professor Edmilson Canesin e a Raquel (técnica do laboratório), obrigada pelo auxílio nas atividades de laboratório e pelos ensinamentos.

A Janaina, obrigada por colaborar com este trabalho disponibilizando-se a realizar as análises de absorção atômica na Universidade Estadual de Maringá (UEM).

Aos pesquisadores e professores da banca examinadora, obrigada pela atenção e contribuição a este estudo.

A todos os professores do Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos, obrigada pelos conhecimentos compartilhados e por participarem da minha formação acadêmica.

Agradeço também as pessoas que por ventura não tenham sido mencionadas, mas que também não deixaram de ser importantes nessa caminhada.

Muito obrigada.

RESUMO

O presente trabalho apresenta um estudo de abordagem da remoção de íons metálicos presentes em efluentes sintéticos por meio do processo de adsorção. Os metais pesados avaliados foram o cádmio e o cobre e como adsorvente foi utilizado carvão ativado de bagaço de cana-de-açúcar, produzido por ativação química com cloreto de zinco ($ZnCl_2$). O carvão ativado foi caracterizado através de análises termogravimétricas, microscopia eletrônica de varredura e adsorção/ dessorção de N_2 . O processo de adsorção dos íons metálicos foi avaliado com o auxílio das isotermas de Langmuir e Freundlich. Os testes cinéticos foram realizados para o estudo do efeito do tempo de contato entre o adsorvente e a solução contendo os íons metálicos, determinando-se o tempo de equilíbrio do processo de adsorção. O efeito do pH na adsorção foi avaliado, determinando-se sua influência no processo. Posteriormente, foi feito um ensaio utilizando-se carvão ativado comercial granular na remoção dos íons metálicos estudados para comparação e comprovação da eficácia do adsorvente produzido. O carvão quimicamente ativado apresentou aumento considerável de sua microporosidade e de sua área específica ($1185 \text{ m}^2/\text{g}$). O pH determinado para o carvão produzido foi de 4,62, caracterizando-se como um material de propriedade ácida e apto à adsorção de íons metálicos. Em relação ao pH das soluções iniciais, aqueles que promoveram maior quantidade de metais adsorvidos, sendo mais efetivo, foi de 6 para o cobre e de 4 para o cádmio. A quantidade máxima de metal adsorvida por grama de material adsorvente foi de 28,04 mg/g para os íons cádmio, e de 27,98 mg/g para os íons cobre. O carvão ativado sintetizado apresentou capacidade de adsorção próxima ao carvão ativado comercial.

Palavras-chave: adsorção, cana-de-açúcar, carvão ativado, metais.

ABSTRACT

This work presents a study that aims the removal of metal ions present in synthetic wastewater through adsorption process. The heavy metals evaluated were cadmium and copper and as adsorbent was used activated carbon prepared from sugar cane bagasse, produced by chemical activation with zinc chloride (ZnCl_2). The activated carbon was characterized by thermogravimetric analysis, by scanning electron microscopy and by nitrogen adsorption/desorption isotherms. The adsorption of metal ions was measured with the aid of Langmuir and Freundlich isotherms. The kinetic tests were conducted to study the effect of contact time between the adsorbent and the solution containing the metal ions, determining the equilibrium time of the adsorption process. The effect of pH on the adsorption was evaluated by determining its influence on the process. Subsequently, a test was done using granular activated carbon in the removal of metal ions studied for comparison and verification of the effectiveness of the adsorbent produced. The chemically activated carbon showed a considerable increase in microporosity and its specific surface area ($1185 \text{ m}^2/\text{g}$). The pH determined for the coal produced was 4,62, characterized as a material property acidic and fit to the adsorption of metal ions. Concerning the initial pH of the solutions, those that promote greater amount of adsorbed metal, and is more effective was 6 for copper and 4 for cadmium. The maximum amount of metal adsorbed per gram of adsorbent was 28.04 mg/g for cadmium ions and 27.98 mg/g for copper ions. The synthesized activated carbon adsorption capacity presented next to the activated carbon.

Keywords: adsorption, sugar cane, activated carbon, metals.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Formas das isotermas de adsorção (McCABE, SMITH e HARRIOTT, 2001)	20
Figura 2 - Bagaço de cana-de-açúcar	23
Figura 3 - Fração de bagaço de cana-de-açúcar retida entre as peneiras de 3,5 e 16 mesh (Tyler)	25
Figura 4 - Etapa de calcinação do bagaço de cana-de-açúcar	25
Figura 5 - Mufla (JUNG, N1100) da Universidade Estadual de Maringá (UEM).	26
Figura 6 - Reator de inox da UEM.	27
Figura 7 - Equipamento Quantachrome, modelo NOVA-1200 da UEM.	28
Figura 8 - Banho termostático com agitação - DIST (UTFPR - Campus Apucarana).	30
Figura 9 - Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ para o carvão comercial e para o bagaço de cana calcinado a 500 °C e calcinado a 500°C com posterior ativação química utilizando ZnCl ₂ .	34
Figura 10 - Classificação das isotermas pela IUPAC (SCHEER, 2002)	35
Figura 11 - MEV bagaço de cana <i>in natura</i> (2000 X)	37
Figura 12 - MEV bagaço de cana calcinado a 500° C (2000 X)	37
Figura 13 - MEV bagaço de cana calcinado a 500°C e ativado com ZnCl ₂ (2000 X)	37
Figura 14 - Curvas Termogravimétricas para o bagaço de cana-de-açúcar <i>in natura</i> , calcinado a 500 °C e calcinado à mesma temperatura com posterior ativação química com ZnCl ₂ .	38
Figura 15 - Teste cinético da adsorção de íons cádmio.	39
Figura 16 - Teste cinético da adsorção de íons cobre.	40
Figura 17 - Avaliação do efeito do pH na adsorção de íons cádmio.	43
Figura 18 - Avaliação do efeito do pH na adsorção de íons cobre.	43
Figura 19 - Isotermas de adsorção para íons cádmio.	44
Figura 20 - Isotermas de adsorção para íons cobre	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Caracterização da solução industrial na primeira água de lavagem (RIANI, 2008)	21
Tabela 2 - Caracterização da matéria-prima.....	32
Tabela 3 - Propriedades físicas dos carvões	36
Tabela 4 - pHs obtidos após os testes cinéticos.....	41

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	09
2 OBJETIVOS	12
2.1 OBJETIVOS GERAIS.....	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3 JUSTIFICATIVA	13
4 REFERENCIAL TEÓRICO	15
4.1 ADSORÇÃO	15
4.2 CARVÃO ATIVADO	16
4.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	18
4.4 MÉTODOS DE REMOÇÃO DE METAIS.....	20
5 MATERIAIS E MÉTODOS	23
5.1 MATERIAIS	23
5.2 MÉTODOS	24
5.2.1 Caracterização da Matéria-Prima.....	24
5.2.2 Preparo das Amostras.....	25
5.2.3 Ativação Química	26
5.2.4 Caracterização do Material Adsorvente.....	27
5.2.4.1 Determinação do pH dos Carvões	27
5.2.4.2 Caracterização do Carvão Ativado	27
5.2.4.3 Análise Térmica (TG).....	28
5.2.5 Testes Cinéticos	28
5.2.6 Estudo do Efeito do pH na Adsorção dos Íons Metálicos.....	30
5.2.7 Isotermas de Adsorção.....	31
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
6.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA	32
6.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE	33
6.2.1 Determinação do pH dos Carvões	33
6.2.2 Caracterização do Carvão Ativado	33
6.2.2.1 Análise Textural	33
6.2.2.2 Morfologia.....	36
6.2.3 Análise Térmica (TG)	38
6.3 TESTES CINÉTICOS.....	39
6.4 EFEITO DO PH NA ADSORÇÃO	42
6.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	43
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS	46
REFERÊNCIAS	47

1 INTRODUÇÃO

A poluição dos recursos hídricos é um grave problema enfrentado por nossa sociedade, pois a água é indispensável à vida e sua contaminação resulta em graves problemas de desequilíbrio ecológico e da saúde, além de afetar diretamente a produção de alimentos. Segundo Aguiar e Novaes (2002), os metais pesados são substâncias altamente tóxicas e não são compatíveis com a maioria dos tratamentos biológicos de efluentes existentes, dessa maneira efluentes contendo esses metais não devem ser dispostos na rede pública, para tratamento conjunto com o esgoto doméstico.

Segundo Üçer et al. (2005) várias técnicas têm sido empregadas para o tratamento de efluentes contendo metais pesados como: precipitação química, adsorção, eletrólise, troca-iônica e osmose reversa. Porém a adsorção é um método que pode ser empregado independente da concentração do metal em solução, de fácil operação e baixo custo de investimento, sendo que seu custo de operação pode ser diminuído com a utilização de carvão ativado produzido a partir de materiais residuais, tornando-se uma ótima alternativa para o tratamento de efluentes contendo metais pesados.

As principais fontes de poluição por metais pesados são provenientes dos efluentes industriais, de mineração e das lavouras. Esses metais reduzem a capacidade autodepurativa das águas, devido à ação tóxica que eles exercem sobre os microrganismos, aqueles responsáveis pela recuperação das águas por meio da decomposição da matéria orgânica (AGUIAR e NOVAES, 2002).

A indústria de galvanoplastia é uma das principais empresas que geram problemas ambientais ligados à utilização de metais, devido à manipulação de metais extremamente nocivos à saúde pública tais como níquel, cádmio, cromo, cobre e zinco, durante seus processos de eletrodeposição. Dentre estes problemas estão: a poluição atmosférica por causa dos gases emitidos no processo, os resíduos sólidos gerados a partir do lodo galvânico e os efluentes líquidos provenientes das águas de enxágue (COSTA, SANTOS e TAVARES, 2008).

Os metais pesados, quando ingeridos, passam a se acumular nos tecidos dos órgãos, provocando efeitos extremamente indesejáveis à saúde pública. Dentre as patologias mais diagnosticadas, estão: enxaqueca, náuseas, diarreias, vômitos,

câncer, depressão, letargia, perturbação neurológica, doença de Wilson, danos ao fígado e aos rins, dentre outras.

O presente estudo aborda o tratamento de efluente contendo os metais cádmio e cobre através do processo de adsorção. Segundo Porfírio (2006), o cádmio vem sendo utilizado em grande quantidade na indústria, não somente na galvanização, mas também nas indústrias de fabricação de estabilizadores, nos pigmentos de plásticos, em soldas e outras ligas, bem como em baterias. Em relação ao cobre, além das indústrias de galvanoplastia, as indústrias de mineração e de metalurgia também geram quantidades significativas de efluentes líquidos contendo esse metal (LIMONS, 2008).

Segundo a Portaria CONAMA nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011, que dispõe sobre o padrão de potabilidade da água para consumo humano, a concentração máxima para que o cobre e o cádmio não apresentem risco à saúde são: 2 mg/L e 0,005 mg/L, respectivamente. Um estudo realizado com empresas fabricantes de joias folhadas que operam no município de Juazeiro do Norte – CE estimou que mensalmente a quantidade de água residual gerada seja de aproximadamente 10 000 L. Nesta água os teores médios de cada metal presente corresponde à 135 ppm para o Cobre e 0,27 ppm para o Cádmio, uma média encontrada na água residual entre 5 e 3 empresas avaliadas respectivamente (COSTA, SANTOS e TAVARES, 2008).

A utilização de carvão ativado comercial no processo de adsorção faz com que seu custo de operação se eleve. Devido a este motivo e pela necessidade de se encontrar meios eficientes de utilização de resíduos agrícolas renováveis para aplicação em melhorias ambientais, a cana-de-açúcar é um dos materiais residuais que se destacam para a utilização na fabricação do carvão ativado.

O carvão produzido a partir da cana-de-açúcar e ativado quimicamente com $ZnCl_2$ apresenta boa distribuição de poros, elevada área superficial e capacidade de adsorção. Além dos bons resultados que se consegue obter, o bagaço de cana é um importante subproduto da agroindústria brasileira e encontrar utilidade para este material pode ser bastante rentável para essas indústrias.

Segundo Karnitz Júnior et al. (2009), o Brasil é o maior produtor mundial de cana, tanto para indústrias de álcool como de açúcar. De acordo com o levantamento oficial da CONAB, órgão do Ministério da Agricultura do Brasil, a produção nacional de cana em 2008/2009 foi estimada em cerca de 558 milhões de

toneladas. Em média, 280 kg de bagaço de cana contendo 50% de umidade são produzidos por tonelada de cana processada. Nestas indústrias, o bagaço é queimado para produzir energia para usinas de açúcar, mas a quantidade restante ainda é significativa, cerca de 40 a 30 % do total gerado.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Avaliar a aplicação do carvão ativado, produzido a partir do bagaço de cana-de-açúcar, para a adsorção de Cd(II) e Cu(II) presentes em efluentes sintéticos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudo do processo de produção de carvão ativado a partir do bagaço da cana-de-açúcar utilizando-se um tratamento químico com ZnCl_2 ;
- Caracterização do material obtido através de análises termogravimétricas, microscopia eletrônica de varredura e adsorção/ dessorção de N_2 ;
- Aplicação do carvão ativado produzido no tratamento de efluentes sintéticos contendo Cd(II) e Cu(II).

3 JUSTIFICATIVA

O estudo realizado no presente trabalho justifica-se devido à periculosidade dos metais pesados quando presentes em corpos d'água, além da viabilidade de se trabalhar com o bagaço de cana-de-açúcar para a fabricação de carvão ativado que pode ser utilizado posteriormente no processo de adsorção desses metais.

Os efluentes contaminados com metais pesados representam risco evidente para a vida animal. Já que no momento que entram no sistema orgânico, dificilmente são eliminados, ocasionando o acúmulo em órgãos vitais como rins, fígado e pâncreas, comprometendo o funcionamento e interferindo no metabolismo enzimático ou causando alterações da fisiologia celular (LARINI, 1987; COTTA et al, 2006);

Em relação à toxicidade do metal cobre estudos experimentais em humanos sugerem que a ingestão de água potável com mais de 3 miligramas de cobre por litro produz sintomas gastrointestinais incluindo náusea, vômito, e diarreia (PIZZARO et al., 1999 apud GOYER e CLARKSON, 2001). Além da ingestão de grandes quantidades de sais de cobre, mais frequentemente de sulfato de cobre, possibilitar a produção de necrose hepática e morte.

Em relação à toxicidade do cádmio efeitos agudos de exposição ao cádmio resultam primeiramente em irritação local. Após ingestão, os principais efeitos são náusea, vômitos e dor abdominal. Efeitos crônicos são de particular interesse porque o cádmio é excretado muito lentamente pelo corpo, com um tempo de meia vida de cerca de 30 anos. O principal órgão afetado seguido de um longo prazo de exposição é o rim, com os túbulos proximais sendo o sítio primário de ação. Outros efeitos observados são o aumento da pressão sanguínea, a destruição do tecido testicular e a destruição das células vermelhas do sangue (PHILLIP et al., 2000; HODGSON, 2004).

Outro ponto a ser ressaltado para comprovar a importância do estudo seria devido a média dos metais presentes no efluente de referência, 135 mg/L (cobre) e 0,27 mg/L (cádmio), pois representam valores consideravelmente elevados para o padrão de potabilidade da água proposto pela Portaria CONAMA nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011, com as concentrações máximas permitidas de cobre, igual a 2

mg/L e de cádmio igual a 0,005 mg/L.

Uma possibilidade de tratamento destes efluentes seria a adsorção em carvão ativado, no entanto, a utilização de carvão ativado comercial encarece o processo. O bagaço de cana-de-açúcar é um subproduto das usinas sucroalcooleiras e tem despertado grande interesse para preparação de carvão ativado por apresentar-se como uma matéria-prima economicamente atrativa e disponível em abundância. Da moagem de uma tonelada de cana, uma usina produz, em média, 280 kg de bagaço (GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2007).

4 REFERENCIAL TEÓRICO

4.1 ADSORÇÃO

A adsorção é uma operação unitária capaz de concentrar espécies químicas em uma região interfacial que separa duas fases. Este processo compreende o contato de uma fase livre (gasosa ou líquida), o adsorvato, com uma fase densa e permanente e o substrato ou adsorvente, que tem a capacidade de reter seletivamente (por meio de difusão) espécies presentes no fluido de alimentação (BANDEIRA, 2007).

Geralmente, a adsorção de componentes de uma fase líquida é mais eficiente quando esses componentes se encontram em baixas concentrações. Existem dois casos de aplicação do processo de adsorção: quando os componentes adsorvidos devem ser recuperados, para o caso de materiais com alto valor agregado, ou ainda, quando se deseja remover substâncias nocivas, tais como os metais pesados presentes em efluentes industriais (RICHARDSON e HARKER, 2002).

Os adsorventes são elementos naturais ou sintéticos com estrutura micro cristalina ou amorfa. Estes podem apresentar poros em sua superfície com cargas capazes de atuarem no processo de separação. As forças atrativas responsáveis pela interação entre adsorvente-adsorvato podem ser classificadas como interações químicas ou físicas, sendo as físicas consideradas interações fracas e menos específicas se comparadas às primeiras (ROCHA e TORQUETTI, 2002).

O processo de adsorção, quando se utiliza carvão ativado, ocorre por meio de interações entre a superfície do carvão e o adsorvato. Estas interações podem ser eletrostáticas ou não. Quando o adsorvato é um eletrólito que se dissocia em solução aquosa, ocorrem interações eletrostáticas (que pode ser de atração ou repulsão) e depende: da densidade de carga superficial do carvão; das características químicas do adsorvato; e da força iônica da solução. Interações não eletrostáticas são sempre de atração e podem incluir: forças de van der Waals; interações hidrofóbicas; e ligações de hidrogênio (DIAS et al., 2007).

Segundo Bandeira (2007), para a seleção de um adsorvente deve ser levada

em consideração características como superfície específica, densidade, tamanho de partículas, resistência mecânica, disponibilidade, custo, capacidade de adsorção, entre outras. Assim, dependendo das características apresentadas pelo material adsorvente, seu desempenho e capacidade de adsorção serão afetados.

4.2 CARVÃO ATIVADO (CA)

Carvões ativados são conhecidos como adsorventes muito eficazes, devido à sua porosidade altamente desenvolvida e elevada área superficial (que podem atingir $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) (RODRÍGUES-REINOSO, 1997; BANSAL, DONNET e STOECKLI, 1988). O carvão ativado pode ser preparado a partir de uma numerosa variedade de matérias-primas. Estas devem ser abundantes e baratas, possuírem alto teor de carbono e baixo teor de componentes inorgânicos. Também devem ser facilmente ativadas e apresentarem baixa degradação por envelhecimento (MORENO-CASTILLA e RIVERA-UTRILLA, 2001).

Dias et al. (2007), afirmam que a preparação de carvão ativado a partir de materiais residuais possui várias vantagens, principalmente de natureza econômica e ambiental, de forma a diminuir os custos de disposição de resíduos, auxiliando na proteção do ambiente. Há uma grande variedade de resíduos que possibilitam a preparação de CA, tanto aqueles convencionais (de agricultura e indústria da madeira) como não os convencionais (a partir de resíduos de atividades municipais e industriais).

Pode-se encontrar carvão ativado comercial em diferentes formas físicas tais como: carvão ativado granular, em pó, em forma de fibras ou panos. Embora existam muitos tipos de adsorventes já testados em tratamento de fase aquosa, os carvões dos tipos granular e em pó são ainda os mais amplamente utilizados (DIAS et al., 2007).

Segundo Moreno-Castilla (2004), uma característica do CA é sua porosidade distribuída em uma vasta gama de poros que podem ser classificados de acordo com a sua largura em: microporos (<2 nm), mesoporos (2 a 50 nm) e macroporos (>450 nm). Com o intuito de aumentar a capacidade de adsorção do carvão ativado, os poros destes materiais devem ser desenvolvidos durante a sua preparação,

através da aplicação adequada de tratamentos físicos ou químicos.

A ativação física é normalmente feita por carbonização seguida por ativação com vapor ou CO_2 ; durante a carbonização, o material é pirolisado para remover elementos que não são carbono, em seguida, a ativação ocorre em temperaturas que variam de 700-1100 °C. Neste processo são utilizados gases que abrem e desenvolvem a porosidade do material carbonizado (RODRÍGUES-REINOSO, 1997; BANSAL, DONNET e STOECKLI, 1988).

A ativação química é um método, no qual são utilizados agentes químicos para a preparação do CA. Existem diferentes agentes de ativação química que podem ser utilizados nesse processo. Os agentes comumente empregados são: ZnCl_2 (cloreto de zinco), H_3PO_4 (ácido fosfórico), KOH (Hidróxido de potássio), K_2CO_3 (Carbonato de potássio), NaOH (Hidróxido de sódio), H_2SO_4 (ácido sulfúrico). Os agentes químicos ajudam a desenvolver a porosidade do carvão ativado por meio de desidratação e degradação, a mistura do produto químico e do carvão é então aquecida a cerca de 750 °C (DIAS et al., 2007).

As principais vantagens da ativação química são: o rendimento mais elevado, menor temperatura de ativação (menos energia custos), menor tempo de ativação e, em geral, maior desenvolvimento de porosidade. Entre as desvantagens estão: os custos dos agentes de ativação e a necessidade de realizar uma etapa adicional de lavagem para remover o agente químico (MACIA'-AGULLO et al., 2004).

Dias et al. (2007), declaram que para otimizar os procedimentos de preparação do carvão ativado, os parâmetros estudados são normalmente o tempo de carbonização, temperatura e taxa de fluxo CO_2 /vapor (para a ativação física); e tempo e razão de impregnação dos agentes químicos (para a ativação química).

De acordo com Moreno-Castilla (2004), as propriedades do adsorvato que influenciam principalmente no processo de adsorção em carvão ativado são: o tamanho da molécula, solubilidade, pKa e natureza dos substituintes (no caso de adsorvatos aromáticos). Em relação aos fatores que controlam a extensão da adsorção nos carvões ativados temos: a especiação do íon metálico ou do íon metálico complexo; o pH da solução e do ponto de carga zero da superfície; a área superficial e porosidade (microporosidade estreita ou mais ampla); a composição superficial (funcionalidade de oxigênio); e o tamanho das espécies adsorvedoras (íons hidratados no intervalo 1,0-1,8 nm), principalmente para carvões com volumes significativos de microporosidade estreita (DIAS et al., 2007).

No que se refere às propriedades que se deseja obter com a preparação do carvão ativado, Bandeira (2007), aponta características como: grande área superficial interna; acessibilidade dessa área interna, para permitir que as moléculas sejam adsorvidas; capacidade do adsorvente de ser facilmente regenerado; o material não deve envelhecer rapidamente, isto é, perder a sua capacidade adsorvativa ao longo de uma reciclagem contínua; e ainda, o adsorvente deve ser mecanicamente resistente para manter sua estabilidade dimensional.

Gonçalves et al. (2006), determinaram as propriedades do carvão ativado produzido a partir de bagaço e melaço de cana-de-açúcar. Neste trabalho, observou-se que essas matérias-primas são de grande potencial para a produção do carvão ativado. Um estudo realizado por Rufford et al. (2009), avaliaram a preparação de carvão a partir de bagaço de cana-de-açúcar ativado quimicamente com $ZnCl_2$. Utilizando-se esse agente químico, foram obtidos carvões ativados com áreas superficiais de mais de $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

4.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

O processo de adsorção pode ser avaliado quantitativamente através de isotermas de adsorção. Estas expressam a relação entre a quantidade do metal que é adsorvido por unidade de massa do material adsorvente e a concentração do metal em solução no equilíbrio, numa determinada temperatura. O cálculo da quantidade de adsorvato capturado baseia-se em um balanço de massa do sistema de adsorção e a expressão gráfica da isoterma expressa os valores da captura do analito e uma aproximação do valor da saturação completa do material adsorvido a altas concentrações (VOLESKY, 2001).

Para a obtenção de uma isoterma de adsorção, coloca-se em contato o adsorvente e a solução contendo o componente a ser adsorvido (em diferentes concentrações iniciais e temperatura constante) até que o sistema atinja o equilíbrio. O comportamento gráfico das isotermas pode apresentar-se de várias maneiras, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. Estas informações podem ser obtidas através de parâmetros de ajustes de modelos matemáticos que representam os dados experimentais. Na adsorção, o pH, a

temperatura e, principalmente, o tipo de adsorvente são parâmetros que influenciam a forma da isoterma (LIMONS, 2008).

Para apresentar os dados de equilíbrio destes sistemas os modelos frequentemente utilizados são: as isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin, Redlich-Peterson, Sips, Khan, Radke-Prausnitz, Toth (VIJAYARAGHAVAN et al., 2006). Os modelos mais utilizados para adsorção em materiais carbonáceos são os modelos de Langmuir e de Freundlich, uma vez que estes representam bem a maioria dos dados de equilíbrio (RAJI e ANIRUDHAN, 1998).

A formulação da Isoterma de Langmuir considera que os sítios de ligação são distribuídos homogeneamente na superfície do adsorvente, assumindo que não existe interação entre as moléculas do adsorvente, este modelo apresenta boa concordância com a ampla distribuição de dados experimentais (VOLESKY e HOLAN, 1995).

Limons (2008) apresenta o modelo de Langmuir, que permite determinar a máxima remoção do metal (Q), possuindo dois parâmetros ajustáveis Q_{\max} que representa o número de sítios ativos disponíveis por grama de adsorvente e b_L que representa a afinidade entre o sorvente e o sorvato. A Isoterma de Langmuir é representada pela seguinte equação:

$$Q = \frac{Q_{\max} b_L C_f}{1 + b_L C_f} \quad (1)$$

na qual Q_{\max} é a capacidade máxima do metal removido (meq/g), b_L é a constante de equilíbrio de Langmuir (L/mg) e C_f é a concentração final do metal na solução (mg/L).

Segundo Limons (2008) a isoterma de Freundlich é um modelo empírico, tendo como principal restrição o fato de não prever a saturação dos sítios; portanto deve-se utilizar este modelo somente na faixa de concentração para a qual se ajustou os parâmetros. A equação que representa este modelo é dada por:

$$Q = K_F C_F^{1/n_F} \quad (2)$$

em que K_F é a constante de Freundlich (L/g), relacionada à distribuição dos

sítios ativos do adsorvente, e n_F é a constante relacionada à capacidade de adsorção do adsorvente.

As formas com que se apresentam os gráficos das isotermas fornecem informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. Na Figura 1 estão representadas as formas mais comuns de isotermas. A isoterma côncava indica comportamento desfavorável à remoção do composto estudado. As isotermas lineares passam pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do líquido. As isotermas convexas são favoráveis. Para uma isoterma fortemente favorável a adsorção é irreversível. Neste caso a quantidade adsorvida é independente da diminuição da concentração até valores muito baixos (McCABE, SMITH e HARRIOTT, 2001).

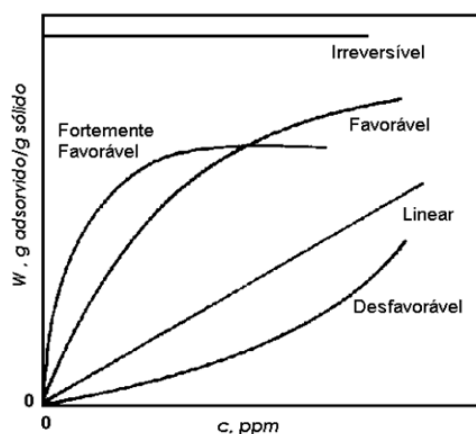


Figura 1 - Formas das isotermas de adsorção (McCABE, SMITH e HARRIOTT, 2001)

4.4 MÉTODOS DE REMOÇÃO DE METAIS

Existem diversas matérias-primas empregadas no revestimento metálico eletrolítico de peças na indústria de galvanoplastia. A etapa do revestimento é responsável pela maior contribuição na geração de efluentes líquidos, pois envolve a etapa de lavagem e necessita de descargas do conteúdo dos banhos eletrolíticos (OLIVEIRA, 1990).

Na Tabela 1 abaixo temos a caracterização, realizada por Riani (2008), da

solução industrial na primeira água de lavagem, a partir dela é possível ter uma base dos contaminantes comumente presentes em efluentes das indústrias da galvanoplastia e a ordem de grandeza das concentrações desses metais presentes na solução.

Tabela 1 - Caracterização da solução industrial na primeira água de lavagem (RIANI, 2008)

Contaminantes	Solução – primeira água de lavagem, mg/L
Níquel	3,70
Cromo total	509,00
Cromo trivalente	34,00
Cromo hexavalente	475,00
Zinco	26,00
Cobre	23,00
Sódio	13,40
Chumbo	<0,01
Cádmio	0,04
Alumínio	0,06
Mercurio	<0,01
Cianeto	<0,01
Dureza (CaCO ₃)	9,00

Um estudo realizado por Neto et al. (2008) aponta que diversas técnicas podem ser utilizadas para retirar metais de soluções, tornando os efluentes adequados para o seu lançamento em cursos d'água. Técnicas tais como precipitação química, coagulação-floculação, flotação, troca-iônica, adsorção, filtração por membranas, extração líquido-líquido estão entre as mais investigadas.

Em termos de viabilidade técnica o processo de adsorção é de fácil operação e apresenta bastante eficiência na eliminação de poluentes, como os metais pesados, de efluentes aquosos. Além disso, esse processo traz vantagens econômicas pela eficiência de regeneração e reciclagem do carvão ativado, além da utilização de adsorventes produzidos a partir de materiais residuais (MURANAKA, 2010).

Karnitz Júnior et al. (2009) elaboraram um estudo sobre a preparação de materiais quelantes para adsorção de Pb (II), Cd (II), Cr (VI) e Cu (II) por meio da mercerização e modificação química de celulose de bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietilenotetramina. No trabalho apresenta-se o pH ideal para a adsorção de íons cádmio, igual a 6,0, e para os íons cobre igual a 5,4. A concentração inicial da solução contendo os íons cádmio e cobre utilizadas nos

experimentos variou de 100 a 210 ppm, utilizando-se 0,05 g do material adsorvente em 50,0 mL de solução.

Um estudo sobre a biossorção de chumbo e cobre de efluentes aquosos em cinza de casca de arroz, realizado por Vieira et al. (2011), relata que a capacidade máxima da adsorção desses metais para o material adsorvente em questão foi de 0.0530 (chumbo) e 0.0573 (cobre) mmol metal/ g de cinza de casca de arroz. Neste trabalho as concentrações iniciais das soluções contendo os íons metálicos foram de 100 mg L⁻¹, utilizando-se 1 g de adsorvente para cada ensaio.

Demirbas et al. (2008), avaliaram a cinética e o equilíbrio de adsorção de cobre de soluções aquosas usando carvão ativado de casca de avelã e comprovaram que a utilização desse adsorvente é uma alternativa eficaz para o tratamento de águas residuais contendo íons cobre. Neste trabalho os parâmetros ótimos para o estudo foram: pH igual a 6, concentração inicial de Cu (II) na solução de 50 mgL⁻¹ e 3 gL⁻¹ de adsorvente.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 MATERIAIS

Para a produção do carvão ativado foi utilizado bagaço de cana-de-açúcar (Figura 2) cedido pela usina de açúcar e álcool Santa Terezinha Ltda, localizada na cidade de Iguatemi-PR. A coleta do material foi realizada logo após a etapa de moagem da cana. Garantindo, com isto, que não ocorra a degradação microbiológica das amostras de bagaço.

Os testes de adsorção foram realizados a partir de soluções sintéticas na concentração 150 ppm de $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (cloreto de cádmio), assim como metodologia proposta em Karnitz Júnior et al. (2009) e de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (nitrato de cobre), segundo consta na metodologia de Vieira et al. (2011).



Figura 2 - Bagaço de cana-de-açúcar

5.2 MÉTODOS

5.2.1 Caracterização da Matéria-Prima

A caracterização da matéria-prima foi realizada através de ensaios de umidade, cinzas e cinzas insolúveis em ácido clorídrico, segundo metodologia que consta nas Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (1985). Os equipamentos, materiais e reagentes necessários para os ensaios foram: estufa, mufla, balança analítica, dessecador com sílica gel, cadinho de porcelana, pinça, espátula de metal, chapa elétrica, papel de filtro, papel indicador de pH, bastão de vidro e ácido clorídrico a 10% v/v.

Para o ensaio de umidade utilizou-se 2,5 g, aproximadamente, da amostra do bagaço de cana-de-açúcar em cadinho de porcelana previamente tarado. A amostra foi submetida a aquecimento em estufa por 24 horas para garantir peso constante e posteriormente foi resfriada em dessecador até temperatura ambiente para aferição da massa.

Os procedimentos para obtenção das cinzas, resíduo obtido por incineração, partiram da amostra após determinação de umidade. O cadinho foi então submetido a incineração em mufla, previamente aquecida, a 900 °C durante 5 horas para obtenção de uma cinza branca ou ligeiramente acinzentada. Após resfriamento em dessecador o cadinho foi pesado.

O experimento seguiu a partir da amostra submetida à incineração para a determinação das cinzas insolúveis em ácido clorídrico. Foram adicionados 20 mL de ácido clorídrico 10% v/v às cinzas obtidas, a mistura foi agitada com bastão de vidro para posterior filtragem em papel de filtro. A cápsula e o filtro foram lavados com água quente até não haver mais reação ácida. O papel de filtro contendo o resíduo foi transferido para o mesmo cadinho em que foi realizada a incineração. Posteriormente submeteu-se o cadinho a secagem em estufa a 105 °C por uma hora. O papel foi carbonizado cuidadosamente e o cadinho submetido novamente à incineração em mufla a 900° C por mais 5 horas com posterior resfriamento a temperatura ambiente, em dessecador, e aferição da massa.

5.2.2 Preparo das Amostras

Logo após a coleta, o bagaço de cana foi submetido à secagem em estufa com circulação de ar a 40 °C por 24 h. Em seguida o material foi peneirado, utilizando-se para o trabalho a fração retida entre as peneiras de 3,5 e 16 mesh (Tyler) – Figura 3. Posteriormente, cerca de 60 g de bagaço foram calcinados em mufla (Figura 4) da marca JUNG (N1100) – Figura 5 - com rampa de aquecimento de 10 °C/min e patamar de 2 h a 500°C.



Figura 3 - Fração de bagaço de cana-de-açúcar retida entre as peneiras de 3,5 e 16 mesh (Tyler)



Figura 4 - Etapa de calcinação do bagaço de cana-de-açúcar



Figura 5 - Mufla (JUNG, N1100) da Universidade Estadual de Maringá (UEM).

5.2.3 Ativação Química

O material calcinado foi submetido a uma ativação química com cloreto de zinco segundo metodologia proposta por Schettino Jr. (2004). As amostras carbonizadas foram impregnadas com uma solução de $ZnCl_2$ (18,4 mol/L) na proporção mássica carvão: $ZnCl_2$ de 1:3. A mistura do carvão e a solução de cloreto de zinco permaneceram em repouso por cerca de 1 h. Em seguida as amostras foram secas em estufa a 110 °C por 18 h. Após este procedimento a mistura foi submetida à ativação em um reator de inox (Figura 6). Utilizou-se uma rampa de aquecimento de 5 °C/min até 500 °C, patamar em que a amostra permaneceu por 1 h para a desidratação da mistura carvão: $ZnCl_2$. Após a ativação, o material foi lavado. Inicialmente o carvão ativado foi imerso em água destilada, sendo agitado por 20 min. A suspensão foi filtrada em papel quantitativo faixa branca, de filtração média, com poros de 25 μm sendo lavado com água destilada. Nesta etapa de lavagem os subprodutos da ativação (carbonatos, silicatos, etc.), que são solúveis em água, foram retirados da matriz carbonácea, deixando os poros livres e mais expostos, que são a característica do CA (SCHETTINO Jr., 2004). Após este procedimento, o carvão ativado foi seco em estufa a 110 °C por 18 h.



Figura 6 - Reator de inox da UEM.

5.2.4 Caracterização do Material Adsorvente

5.2.4.1 Determinação do pH dos Carvões

A determinação do pH das amostras de carvão ativado foram baseadas na norma ASTM D3838 – 05 citado por Valix *et al.* (2004). Foram aquecidos 0,5 g de carvão ativado em 20 mL de água destilada. A suspensão permaneceu na chapa aquecedora por 15 minutos, considerados após sua fervura. Em seguida, a suspensão foi filtrada em papel de filtro qualitativo e posteriormente foi medido o pH da solução obtida, com auxílio de pHmetro digital (instrutherm PH-2000).

5.2.4.2 Caracterização do Carvão Ativado

A porosidade do carvão ativado foi caracterizada por meio da isoterma de adsorção convencional de nitrogênio a 77 K, usando um equipamento Quantachrome, modelo NOVA-1200 (Figura 7). As áreas superficiais (S_{total}) foram estimadas pelo método de BET. A área superficial dos meso (SMeso) e microporos (SMicro) foram determinados pelos métodos BJH e t-plot, respectivamente, e o diâmetro médio dos poros (D) e o volume total de poros (V_t) pelo método BJH.

A morfologia do carvão ativado foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SS-550 de software Superscan SS-550. As amostras foram aderidas a um suporte com o uso de fita dupla face e subsequentemente revestidos com ouro para assegurar a condutividade elétrica da superfície de observação.



Figura 7 - Equipamento Quantachrome, modelo NOVA-1200 da UEM.

5.2.4.3 Análise Térmica (TG)

Amostras de bagaço de cana-de-açúcar in natura e do bagaço calcinado a diferentes temperaturas foram submetidas a uma análise TG. Cerca de 10 mg de carvão foram adicionados a cadinhos de platina e a análise térmica foi conduzida em um equipamento da marca Shimadzu TGA-50H, com variação de temperatura entre 25 e 900°C, taxa de aquecimento de 10 °C/min e fluxo de O₂ de 30 mL/min.

5.2.5 Testes Cinéticos

Os testes cinéticos foram realizados a partir de 0,05 g de carvão ativado em

20 ml das soluções contendo cada um dos íons metálicos em estudo na concentração de 150 ppm. O pH das soluções de ambos metais foram ajustados para 6, utilizando-se soluções de hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCl), 0,1 M, antes dos testes cinéticos e posteriormente foram medidos os pH finais das soluções, após o processo de adsorção.

O material adsorvente e o efluente sintético foram deixados em contato, sob agitação lenta a 30 °C em banho termostático agitado (Figura 8) por intervalos de tempo pré-estabelecidos, de 10 a 60 minutos, em intervalos de 10 minutos e posteriormente durante 6, 24 e 48 horas. As suspensões foram filtradas e as concentrações residuais dos metais presentes nos efluentes sintéticos após o processo de adsorção foram determinadas por absorção atômica (equipamento Spectraa- 50B). As análises foram realizadas na Universidade Estadual de Maringá (UEM).

Para a determinação das concentrações de Cu^{2+} foi construída uma curva de calibração em um intervalo de 5 a 20 ppm (5, 10, 15 e 20 ppm), utilizando-se um comprimento de onda de 327,4 nm nas análises. E para as análises do Cd^{2+} a curva de calibração foi construída em um intervalo de 0,5 a 3 ppm (0,5, 1, 2 e 3 ppm), utilizando-se um comprimento de onda de 228,8 nm.

Nesta etapa do estudo foi analisado a influencia do tempo de contato, bem como a determinação do tempo de equilíbrio. Esse tempo de equilíbrio foi utilizado posteriormente para construção das isotermas de adsorção além da realização de um ensaio em que foi comparada a eficiência de adsorção do carvão ativado produzido do bagaço de cana-de-açúcar com uma amostra de carvão ativado comercial granular (Marca Carbomafra).

Foram construídas curvas do tempo *versus* a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente no tempo t (q_t), medida em mg/g e através da fórmula:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot v}{m} \quad (3)$$

na qual C_0 corresponde a concentração inicial da solução dos íons metálicos (150 mg/L), C_t é a concentração final, após a adsorção, em mg/L, v é o volume da solução utilizada no ensaio (20 mL), e m corresponde a massa do adsorvente

utilizada no teste (0,05g).



Figura 8 - Banho termostático com agitação - DIST (UTFPR - Campus Apucarana).

5.2.6 Estudo do Efeito do pH na Adsorção dos Íons Metálicos

O pH de uma solução aquosa é um parâmetro importante no processo de adsorção. Foram realizados experimentos utilizando-se as mesmas condições propostas nos testes cinéticos, ou seja, mesma quantidade de carvão ativado, volume e concentração da solução, utilizando-se somente o tempo de equilíbrio determinado nos testes cinéticos. Porém, utilizou-se soluções com pH pré-determinado entre 4 e 8 para selecionar o valor de pH, em que se promove a maior quantidade adsorvida dos íons metálicos por unidade de massa de adsorvente, para utilizá-lo no teste das isotermas de adsorção. A correção do pH foi realizada utilizando-se soluções 0,1 M de hidróxido de sódio (NaOH) e 0,1 M de ácido clorídrico (HCl).

A quantidade máxima adsorvida para cada valor de pH, foi calculada pela fórmula:

$$q_{m\acute{a}x} = \frac{(C_0 - C_e) \cdot v}{m} \quad (4)$$

em que a concentração final utilizada é aquela para o tempo de equilíbrio (C_e) e as

outras variáveis correspondem àquelas apresentadas no cálculo de q_t (nos testes cinéticos).

5.2.7 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção foram construídas utilizando-se o tempo de equilíbrio determinado nos testes cinéticos bem como o pH em que houve maior adsorção de metal por grama de carvão ativado, determinado no estudo do efeito do pH na adsorção dos íons metálicos. As concentrações iniciais das soluções contendo os íons cádmio e cobre utilizadas nesses ensaios foram de 25, 50, 75, 100, 125 e 150 ppm. Com os dados experimentais foi construída a curva concentração de equilíbrio *versus* $q_{máx}$ (equação 4) e em seguida foi feito um estudo a respeito das isotermas, ajustando-se os dados ao modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich, equação 1 e 2, respectivamente.

$$Q = \frac{Q_{máx} b_L C_f}{1 + b_L C_f} \quad (1)$$

$$Q = K_F C_F^{1/n_F} \quad (2)$$

Por meio dos ajustes matemáticos, apresentados pelas Equações 5 (ajuste da equação 1) e 6 (ajuste da equação 2), foi possível traçar gráficos para a determinação dos parâmetros $Q_{máx}$ e b_L , parâmetros da equação de Langmuir, e K_F e n_F , parâmetros da equação de Freundlich. Conhecendo-se esses parâmetros pode-se então traçar as isotermas para os dois modelos propostos.

$$\frac{C_f}{Q} = \frac{1}{b_L Q_{máx}} + \frac{C_f}{Q_{máx}} \quad (5)$$

$$\log Q = \log K_F + \frac{1}{n_F} \log C_f \quad (6)$$

Esses ajustes matemáticos constam em Wang, Wang e Ma (2009).

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

A média dos resultados obtidos nos procedimentos experimentais para determinação da umidade, cinzas e cinzas insolúveis em ácido clorídrico do bagaço de cana, expressas em porcentagem, bem como os desvios padrões são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Caracterização da matéria-prima

% Umidade	% Cinzas	% Cinzas insolúveis em HCl
4,96 ± 0,14	2,45 ± 0,09	0,26 ± 0,03

(Média ± desvio padrão, três repetições)

O baixo teor de umidade (4,96 %) característico da amostra garante que esta apresente estabilidade físico-química até o momento do uso. Esse valor aproxima-se da faixa de umidade entre 0,39 e 3,93 encontrada por Ernesto (2009) que promoveu a caracterização térmica do bagaço de cana-de-açúcar.

O teor de cinzas encontrado para a amostra foi de 2,45%, resultado que está de acordo com Banerjee et al. (2002) que estabeleceu uma variação de 2 a 3% para porcentagem de cinzas em bagaço de cana.

O teor de cinzas insolúveis em ácido clorídrico representa uma estimativa da quantidade de sílica (SiO₂) presente no bagaço de cana. Para amostra analisada este valor correspondeu a 10,83 % em relação ao teor de cinzas encontrado. Cordeiro et al. (2008) obtiveram o teor de SiO₂ em bagaço de cana-de-açúcar, determinada por fluorescência de raios-x, igual a 78,34 %, mas variações nessas quantidades podem acontecer dependendo da safra, condições de cultivo, variedade da cana, ou mesmo devido ao método utilizado nesse estudo representar apenas uma estimativa desse teor.

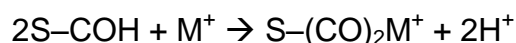
6.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE

6.2.1 Determinação do pH dos Carvões

Os valores de pH do carvão ativado preparado a partir do bagaço de cana-de-açúcar e também do carvão ativado comercial foram 4,62 e 6,34, respectivamente. Portanto, os CA analisados apresentaram características ácidas e esses resultados foram utilizados para estudar a influência do pH do material adsorvente nos testes cinéticos.

Segundo Suzuki (1990) os carvões ácidos apresentam complexos oxigenados presentes em sua superfície. Esses óxidos provêm do material de origem ou da oxidação durante a ativação ou ainda durante a estocagem após ativação.

Namasivayam e Kadirvelu (1997) explicam a influencia desses grupos oxigenados no mecanismo de adsorção de íons metálicos, aplicação que será dada ao adsorvente nesse estudo, por meio da reação abaixo:



Na reação, há um complexo de carbono-oxigênio na superfície do carvão ativado (S) que se liga ao íon metálico deslocando prótons H^+ , permitindo assim o processo de adsorção.

6.2.2 Caracterização do Carvão Ativado

6.2.2.1 Análise Textural

A porosidade do carvão ativado e os mecanismos de adsorção podem ser avaliados pelas formas com que se apresentam as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K. A Figuras 9 apresenta as isotermas para o carvão comercial e para o bagaço de cana-de-açúcar calcinado a 500 °C e para a amostra calcinada a 500°C e ativada com $ZnCl_2$.

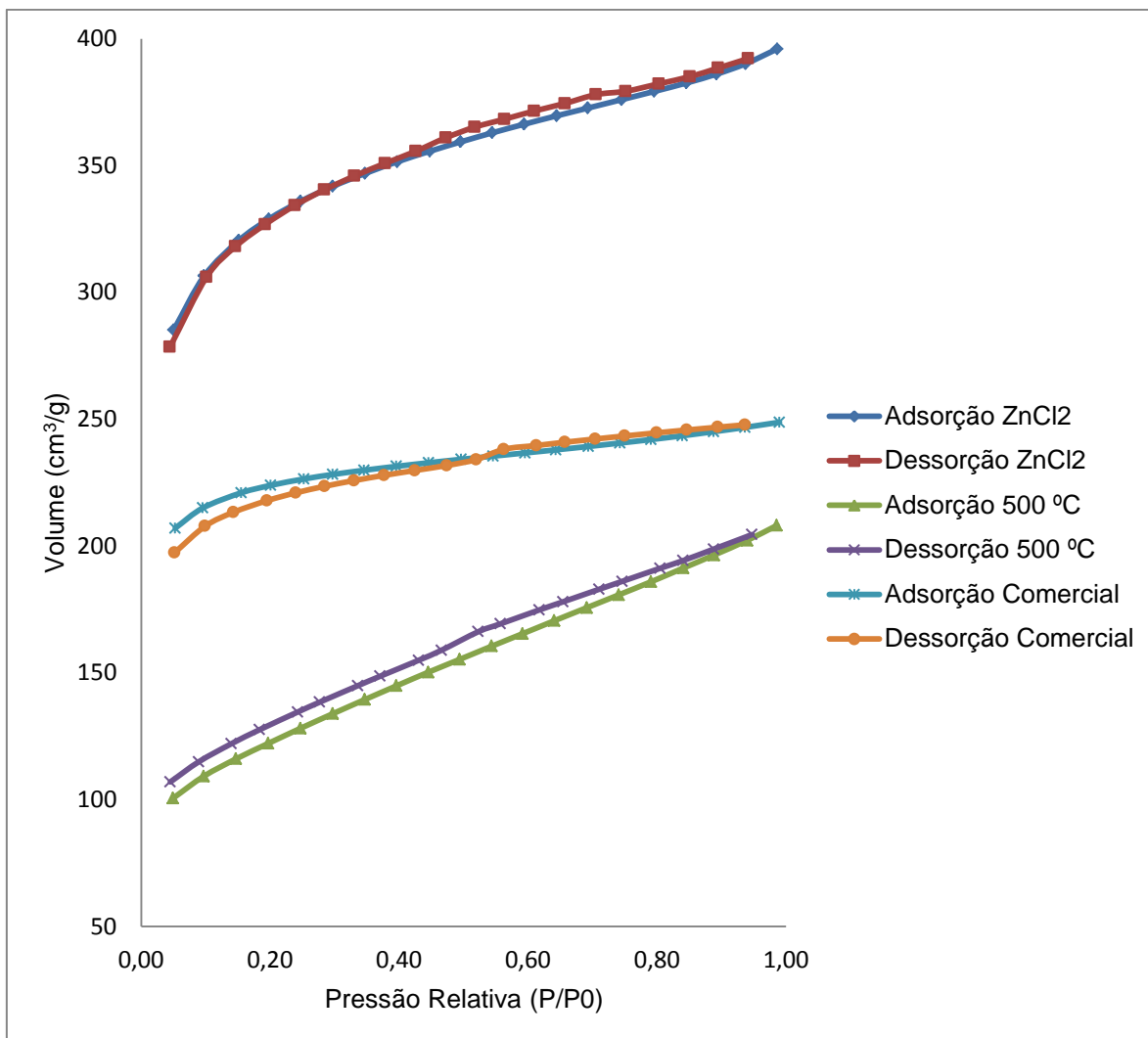


Figura 9 - Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 para o carvão comercial e para o bagaço de cana calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$ e calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$ com posterior ativação química utilizando $ZnCl_2$.

Para analisarmos as isotermas acima temos representada na Figura 10 uma classificação proposta pela IUPAC. A isoterma do tipo I representa a adsorção em monocamada de materiais microporosos. A do tipo II mostra como seria a adsorção sobre um material não poroso. Quando as moléculas do meio têm uma força coesiva muito forte, isotermas do tipo III e V são esperadas para matérias não porosos e porosos, respectivamente. A isoterma do tipo IV representa uma isoterma com histerese. Já a isoterma do tipo VI mostra uma adsorção com formação de multicamada (SCHEER, 2002).

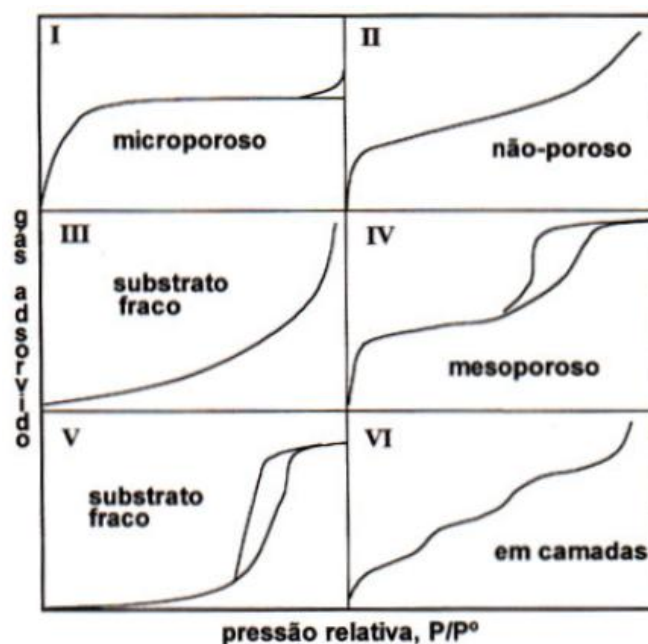


Figura 10 - Classificação das isothermas pela IUPAC (SCHEER, 2002)

Através da classificação de isothermas observa-se que a isoterma obtida para o bagaço apenas calcinado a 500 °C não se enquadra em nenhum tipo específico de isoterma como classificado pela IUPAC. Observa-se um comportamento praticamente linear entre o volume de N_2 adsorvido e a pressão relativa (P/P_0).

Ao promover a ativação química com $ZnCl_2$ na amostra de bagaço de cana calcinada as isothermas passam a se assemelhar às curvas do tipo I, típica de materiais microporosos. A quantidade adsorvida tende para um valor limite quando a pressão relativa (P/P_0) tende a 1 e depende do volume de poros. O mesmo comportamento é observado para a amostra de carvão ativado comercial granular.

Ambas as isothermas analisadas apresentam histerese. Este fenômeno da adsorção está associado à condensação capilar em estruturas mesoporosas. Verifica-se então que a curva de adsorção não coincide com a curva de dessorção, isto é, não há reversibilidade (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987).

É possível observar também que o volume de N_2 adsorvido pelo bagaço de cana calcinado a 500 °C e ativado com $ZnCl_2$ é consideravelmente maior e, portanto, comprova-se o desenvolvimento da porosidade na amostra submetida ao processo de ativação química.

A Tabela 3 apresenta os resultados da análise textural do carvão ativado submetido à calcinação a 500 °C, para o carvão que, além da calcinação a mesma

temperatura, passou pelo processo de ativação com ZnCl_2 e também para o carvão ativado comercial.

Tabela 3 - Propriedades físicas dos carvões

Amostra	S_{Total} (m^2/g)	S_{Meso} (m^2/g)	S_{Micro} (m^2/g)	$r_{\text{Médio}}$ (Å)	V_t (cm^3/g)
Calcinada a 500 °C	386	97	104	16	0,139
Calcinada a 500 °C e ativada com ZnCl_2	1185	62	1503	17	0,0998
CA comercial	763	39	529	10	0,0515

Por meio dos dados obtidos é possível afirmar que o processo de ativação química com ZnCl_2 proporciona significativo aumento da área superficial (S_{Total}) do carvão ativado já que ele atua degradando a estrutura do material, formando-se mais poros.

Além do aumento da área superficial também pode-se observar a diminuição da área superficial de mesoporos (S_{Meso}) e um alto desenvolvimento da área superficial de microporos (S_{Micro}) acompanhado da redução do volume total (V_t) desses poros, tornando o material um adsorvente com predominância de microporos e, portanto, apto ao estudo desenvolvido na adsorção de íons metálicos.

O raio médio de poro ($r_{\text{Médio}}$) obtido para o carvão calcinado a 500 °C e para àquele submetido a calcinação e ativação com cloreto de zinco foi de 16 e 17 Å, respectivamente, enquanto que a amostra de carvão ativado comercial granular apresentou $r_{\text{Médio}}$ inferior aos demais, equivalente a 10 Å. Este resultado está de acordo com afirmação feita por Viana (2006) de que o carvão ativado granular é caracterizado por poros de pequenas dimensões.

6.2.2.2 Morfologia

A superfície do bagaço de cana-de-açúcar bem como a formação dos poros no carvão ativado apenas calcinado a 500 °C e posteriormente calcinado a 500 °C e ativado com ZnCl_2 foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), e as imagens obtidas seguem nas Figuras 11, 12 e 13.

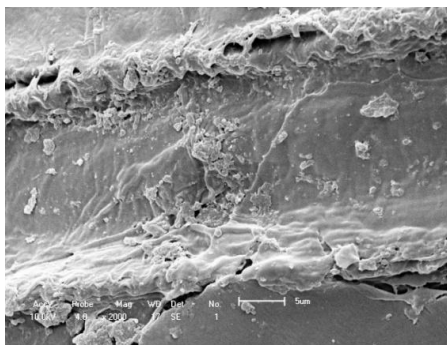


Figura 11 - MEV bagaço de cana *in natura* (2000 X)



Figura 12 - MEV bagaço de cana calcinado a 500° C (2000 X)

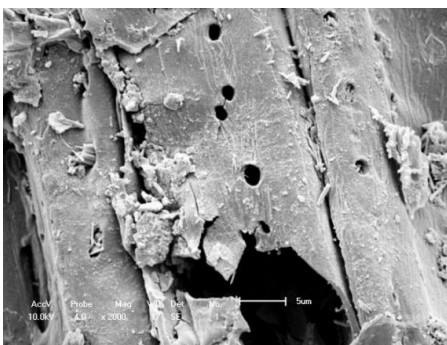


Figura 13 - MEV bagaço de cana calcinado a 500°C e ativado com ZnCl₂ (2000 X)

A partir destas imagens é possível observar que o bagaço *in natura* apresenta uma estrutura fibrosa e maciça (Figura 11). Quando esse material é submetido ao processo de calcinação a 500 °C (Figura 12) inicia-se o desenvolvimento de poros em sua estrutura fibrosa, que são posteriormente aumentados por meio da etapa de ativação química, conforme ilustra a Figura 13.

6.2.3 Análise Térmica (TG)

As curvas apresentadas na Figura 14 exibem os resultados das análises termogravimétricas do bagaço de cana-de-açúcar *in natura*, calcinado a 500 °C e calcinado à mesma temperatura com posterior ativação química com ZnCl₂.

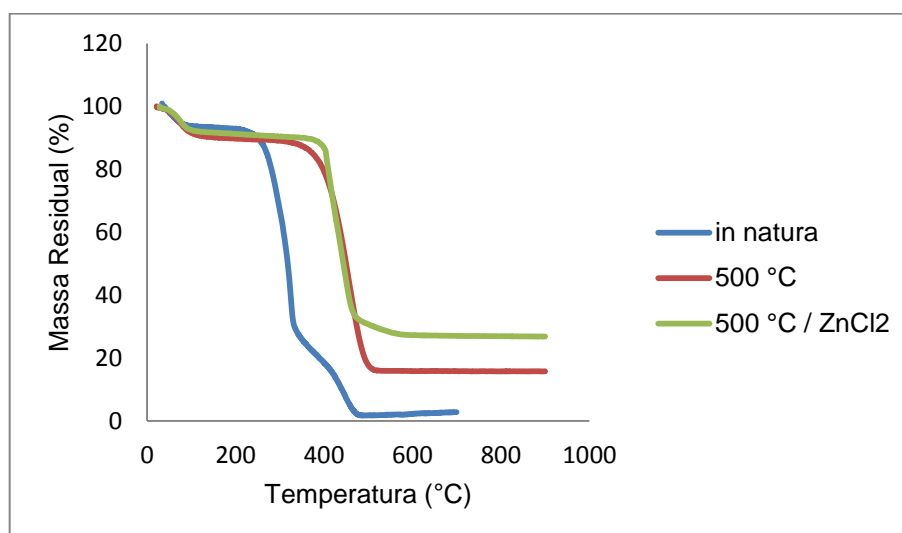


Figura 14 - Curvas Termogravimétricas para o bagaço de cana-de-açúcar *in natura*, calcinado a 500 °C e calcinado à mesma temperatura com posterior ativação química com ZnCl₂.

Inicialmente, todas as amostras apresentam um patamar a aproximadamente 100 °C que representa a redução inicial de massa relacionada principalmente à perda pela evaporação da água, correspondente cerca de 15%.

Para o bagaço de cana-de-açúcar *in natura* temos um segundo estágio, entre 250 e 350 °C, relacionado à decomposição da matéria orgânica (principalmente celulose e hemicelulose) que será finalmente carbonizada entre 350 e 480 °C, valores que estão de acordo aos encontrados por Santos et al. (2011). Esses dois primeiros estágios representaram uma perda de massa de 98% em relação à massa inicial.

Para a amostra calcinada a 500 °C e para àquela calcinada a 500°C e ativada com cloreto de zinco temos apenas um patamar que representa a redução da massa de carbono na amostra. Percebe-se que na amostra ativada essa redução

é maior se comparada àquela que foi somente calcinada, uma diferença correspondente a 15%, que é resultante da ação química pela qual o material é submetido.

A partir do momento em que toda a matéria orgânica é queimada restam apenas os compostos inorgânicos (estáveis a altas temperaturas), o que podemos perceber para todas amostras. A quantidade desses compostos para o bagaço de cana-de-açúcar in natura, calcinado a 500°C e calcinado a 500°C com posterior ativação química são 2, 15 e 30%, respectivamente.

6.3 TESTES CINÉTICOS

Os comportamentos das curvas das quantidades dos metais cádmio e cobre adsorvidas por grama de carvão ativado *versus* tempo de contato, obtido pelos testes cinéticos, são apresentados nas Figuras 15 e 16, respectivamente.

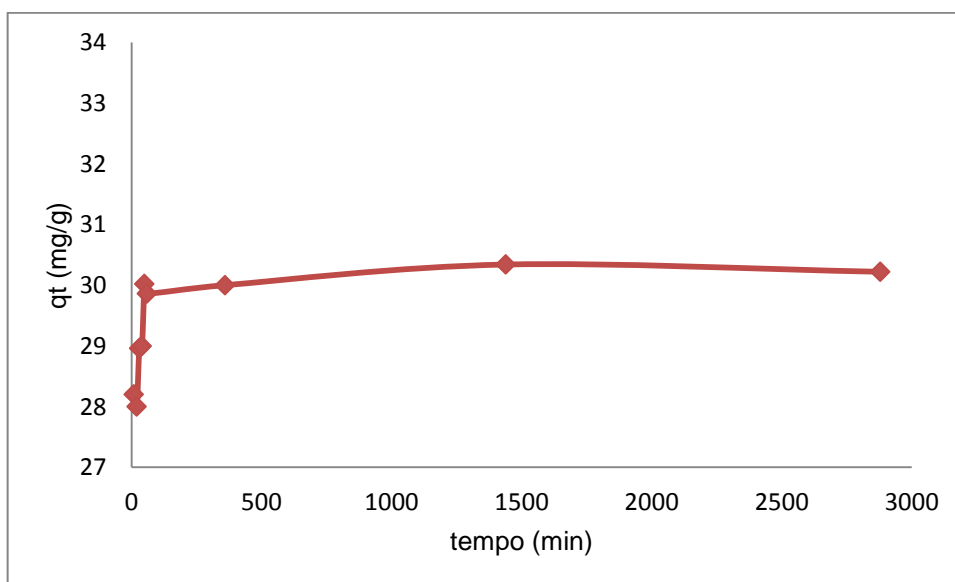


Figura 15 - Teste cinético da adsorção de íons cádmio.

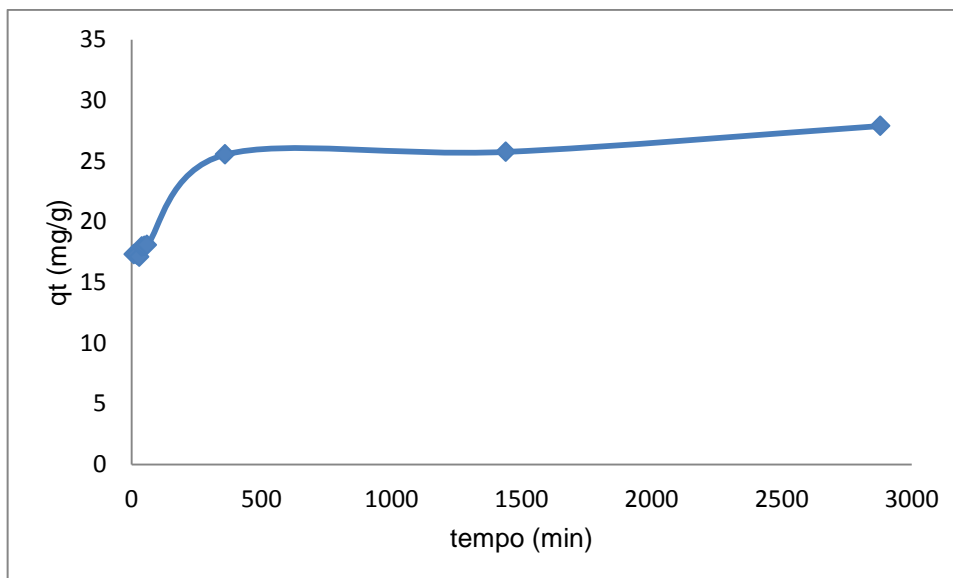


Figura 16 - Teste cinético da adsorção de íons cobre.

Observando a Figura 15 pode-se considerar 24 h (1440 min) como o tempo em que a quantidade de cádmio adsorvido por grama de adsorvente entra em equilíbrio. Pela Figura 16, temos um intervalo de tempo, entre 6 e 24h (360 a 1440 min), em que a quantidade de cobre adsorvida por grama de carvão ativado parece entrar em equilíbrio, porém ao analisarmos essa quantidade até as 48h (2880 min) vemos que ela adquire um leve aumento com o decorrer do ensaio.

Devido à inviabilidade de se realizar ensaios num tempo maior que 48 h e como podemos considerar que a quantidade do metal cádmio adsorvida entra em equilíbrio nesse período o tempo de equilíbrio adotado foi de 48 h.

Utilizando-se esse tempo de 48 h realizou-se então um ensaio com as soluções de cádmio e cobre para o carvão ativado comercial granular. Os resultados obtidos foram: 30,44 mg/g para a quantidade adsorvida de cádmio e 25,82 para a quantidade adsorvida de cobre por grama de carvão. Comparando-se esses valores aos obtidos pela adsorção no carvão ativado produzido de bagaço de cana-de-açúcar, temos que o material testado nesse estudo apresenta capacidade de adsorção muito próxima, em se tratando do metal cádmio (30,22 mg/g), e superior quando comparado a quantidade adsorvida do metal cobre (27,88 mg/g) no tempo de equilíbrio.

Em relação à quantidade de metal adsorvida com o tempo, podemos perceber que o carvão ativado de bagaço de cana-de-açúcar possui maior eficiência

de adsorção para os íons cádmio. Em 6 horas, por exemplo, a quantidade de cádmio adsorvida corresponde a 30,00 mg/g enquanto que a quantidade de cobre adsorvida equivale a 25,53 mg/g de adsorvente.

O pH ajustado para esses testes foi de 6, segundo os pHs ideais estudados por Demirbas et al. (2008), em relação ao Cu(II), e Karnitz Júnior et al. (2009), em relação Cd(II). Como não foi possível monitorar o pH durante os ensaios, aferiu-se esses valores no término de cada ensaio. Os pH finais, após os ensaios de adsorção, são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - pHs obtidos após os testes cinéticos

Ensaio (min)	pHfinal Cu²⁺	pHfinal Cd²⁺
10	5,81	5,81
20	5,82	5,81
30	5,81	5,83
40	5,81	5,90
50	5,80	5,83
60	5,78	5,84
360	5,65	5,70
1440	5,31	5,10
2880	5,68	5,93

Com os dados de pH da tabela acima podemos perceber que há uma considerável variação desse parâmetro no decorrer dos ensaios cinéticos. Segundo Gurgel (2007) há variações significativas no pH durante os experimentos e em seu estudo, estas foram sendo corrigidas com o decorrer do tempo para que os pHs finais realmente fossem os propostos no início dos experimentos. Podemos atribuir a esse fator a questão do aumento da quantidade adsorvida com o tempo de contato não ter sido tão significativo para os íons metálicos estudados nesse estudo, já que o pH é uma variável que influencia significativamente nos ensaios de adsorção.

Essa diminuição do pH após os ensaios também pode ser explicada devido às ligações dos íons metálicos aos complexos oxigenados da superfície de carvões com superfície ácida, no processo de adsorção, que desloca íons H⁺, deixando o meio mais ácido. Esse fato sugere, portanto, que o aumento da adsorção dos metais, aumenta a liberação de prótons da superfície do carvão ativado

(Namasivayam e Kadirvelu, 1997).

6.4 EFEITO DO PH NA ADSORÇÃO

Os ensaios para o metal cobre não foram compatíveis com os pHs pré-estabelecidos na metodologia, intervalo de 4 a 8, pois houve impossibilidade de ajustar a solução para pHs acima de 6, devido a complexação dos íons Cu^{2+} , que tornou a solução azulada e turva. Esse fato é explicado por Lee (1999), que declara que a adição de NaOH a uma solução contendo o íon cúprico leva a formação de um precipitado do hidróxido, azul.

As Figuras 17 e 18 apresentam o efeito do pH na adsorção dos íons metálicos, cádmio e cobre, respectivamente. Pode-se perceber que os pHs que promoveram maior quantidade adsorvida dos íons metálicos por unidade de massa de adsorvente foram de 4 para o cádmio e 6 para o cobre.

Outros estudos analisam o efeito dessa variável no processo de adsorção e determinam valores de pH em que obtiveram quantidades máxima de adsorção. Para Kadirvelu e Namasivayam (2002) esse pH foi de 5, e para Chaudhuri, Kutty e Yusop (2010) esse pH foi de 6, ambos relacionados ao metal cádmio. Em relação ao cobre, Goyal et al. (2001), o pH em que obteve-se máxima adsorção de íons por grama de material adsorvente foi entre 5 e 5,5 e para Chaudhuri, Kutty e Yusop (2010) esse pH foi 6.

O pH mais efetivo do presente estudo para o cobre (igual a 6), assemelha-se aos trabalhos referenciados acima, porém se observarmos o valor obtido para o cádmio, 4, vemos que há diferença significativa em relação aos outros trabalhos descritos. Essa diferença pode ser atribuída a fatores como: material adsorvente, quantidade de carvão e volume de solução utilizada no ensaio, ou ainda, pela impossibilidade de corrigir o pH durante o ensaio para que a quantidade de metal adsorvida permanecesse constante, como é feito por Goyal et al. (2001).

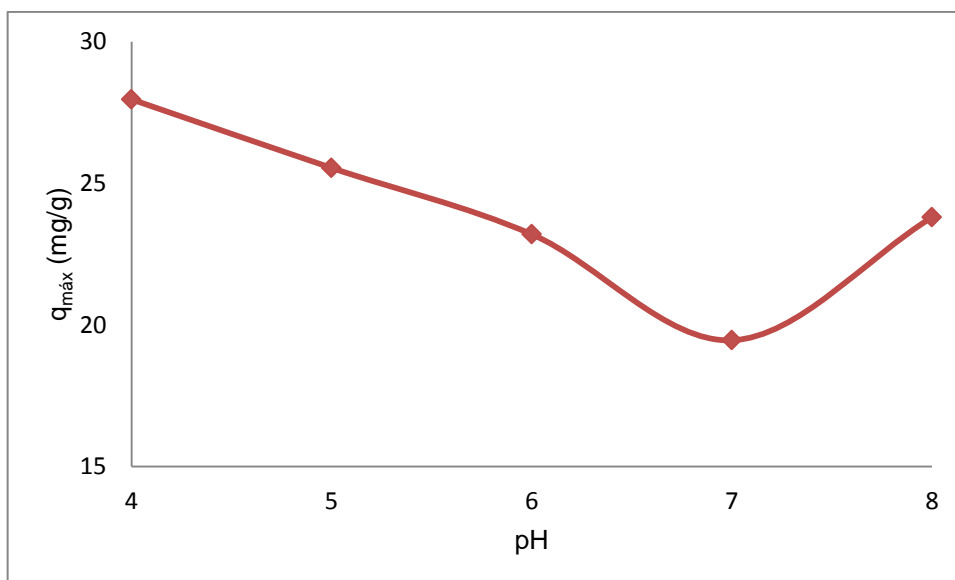


Figura 17 - Avaliação do efeito do pH na adsorção de íons cádmio.

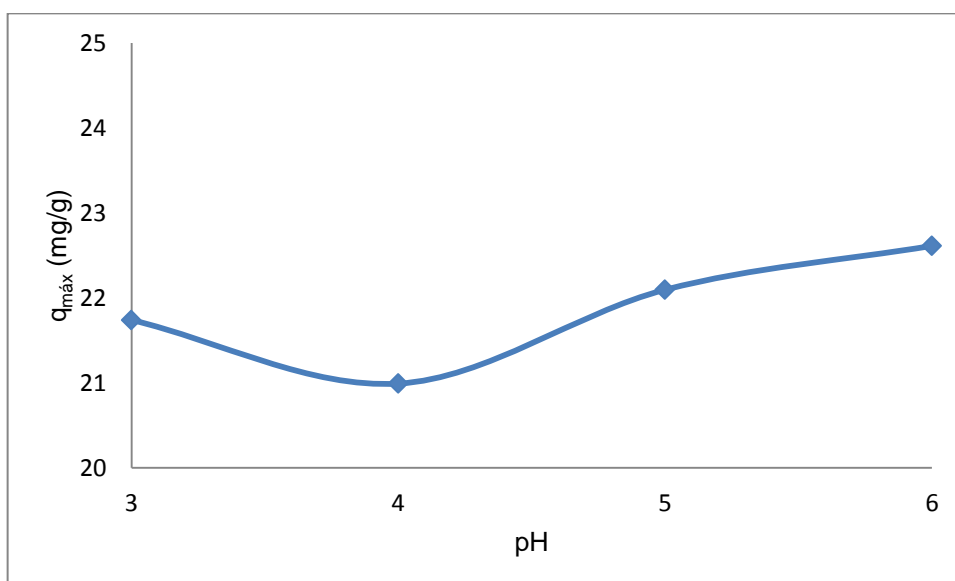


Figura 18 - Avaliação do efeito do pH na adsorção de íons cobre.

6.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção foram construídas com os dados experimentais obtidos e posteriormente foram empregados os modelos de Langmuir e Freundlich para representar os dados experimentais de equilíbrio. Para esses modelos

obtiveram-se os seguintes parâmetros: $b_L = -0,00202$ e $Q_{m\acute{a}x} = -172,41$ (Langmuir) e $K_F = 0,54602$ e $n_F = 0,88912$ (Freundlich) para os dados dos íons cádmio; e $b_L = 0,06307$ e $Q_{m\acute{a}x} = 27,78$ (Langmuir) e $K_F = 2,0530$ e $n_F = 2,9053$ (Freundlich) para os íons cobre. As isotermas juntamente com os dois modelos ajustados, para os metais cádmio e cobre, são apresentadas pelas Figuras 19 e 20.

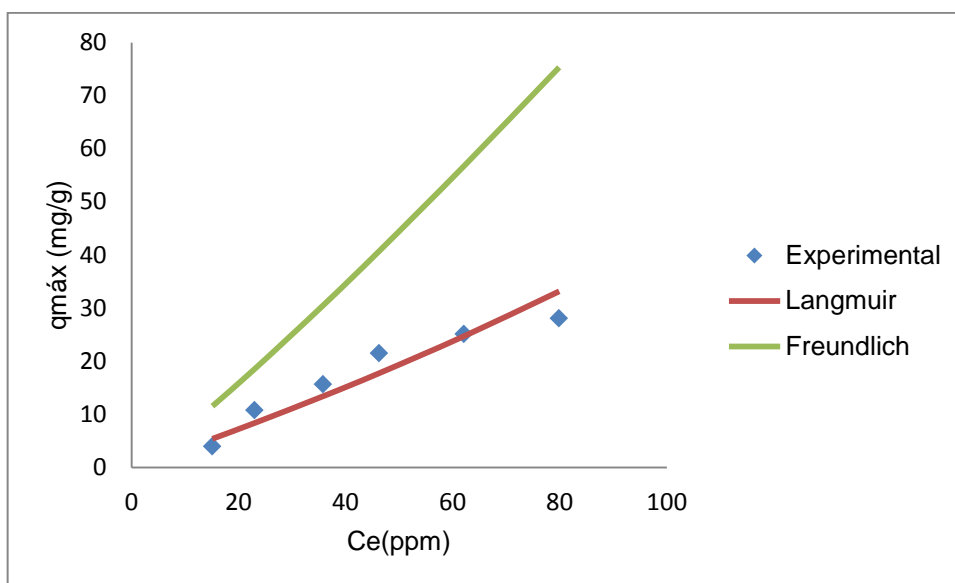


Figura 19 - Isotermas de adsorção para íons cádmio.

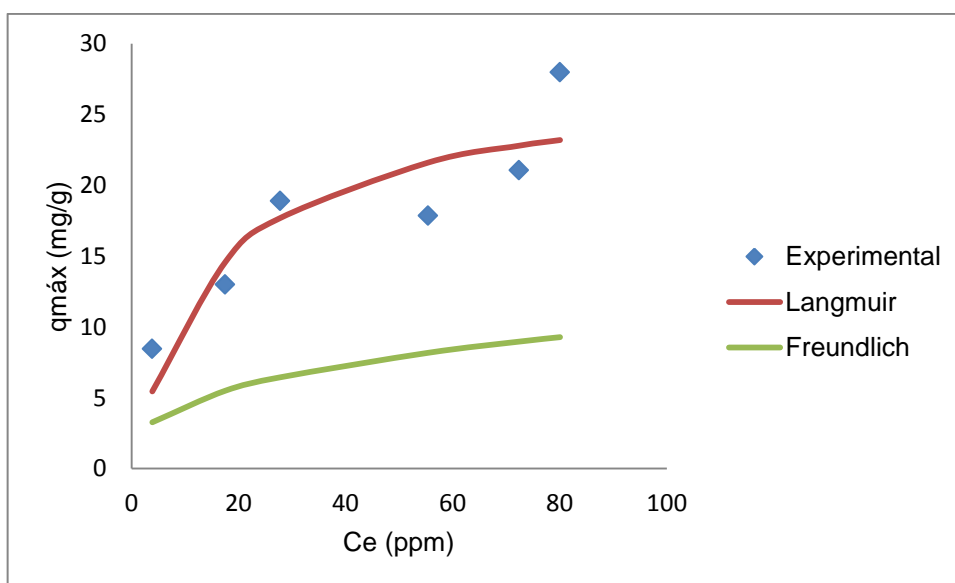


Figura 20 - Isotermas de adsorção para íons cobre

Como observa-se, através dos ajustes matemáticos, o modelo de Langmuir foi o que se ajustou com maior proximidade aos resultados experimentais obtidos. Porém esse ajuste não foi tão efetivo e podemos supor que essa discordância tenha relação com as hipóteses simplificatórias consideradas no desenvolvimento das equações propostas por cada modelo. O modelo de Langmuir que possui apenas dois parâmetros ajustáveis Q_{max} que representa o número de sítios ativos disponíveis por grama de adsorvente e b_L que representa a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato. E o modelo de Freundlich, empírico, tendo como principal restrição o fato de não prever a saturação dos sítios.

Através das isotermas de adsorção podemos constatar que a quantidade máxima adsorvida de íons metálicos por grama de material adsorvente, no caso do estudo desenvolvido é proporcional, em praticamente todos os ensaios quanto maior a concentração inicial do adsorvato maior foi o valor de $q_{máx}$ obtido.

A máxima quantidade adsorvida para o metal cádmio alcançada nos ensaios foi de 28,04 mg/g, utilizando-se 2,5 g/ L de carvão ativado de bagaço de cana em 48 h. Esse resultado pode ser comparado ao estudo realizado por Wang, Wang e Ma (2009) que obteve quantidade adsorvida de 12,08 mg/g, usando 3,33 g/L de carvão ativado de bambu em 6 h, temos portanto, no estudo realizado, um tempo de contato maior e quantidade adsorvida de metal superior.

Para o cobre o CA foi capaz de adsorver 27,98 mg/g, também fazendo uso de 2,5 g L do carvão produzido em 48 h. Goyal et al. (2001) estudaram a adsorção desse metal em carvão ativado oxidado com ácido nítrico e persulfato de amônio, usando 10 g/L do material adsorvente em 1 h conseguiu adsorver 20,0 mg/g. Assim, temos a quantidade adsorvida de metal superior utilizando quatro vezes menos a quantidade de adsorvente, porém num tempo superior.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O carvão preparado a partir do bagaço de cana-de-açúcar e ativado com cloreto de zinco se mostrou adequado para a adsorção dos íons cádmio e cobre. Os carvões quimicamente ativados apresentaram aumento considerável de sua área superficial, de 386 m²/g (amostra apenas calcinada a 500°C) para 1185 m²/g, além disso, esse processo de ativação promoveu um aumento significativo da microporosidade do material. O pH determinado para o carvão produzido foi de 4,62, caracterizando-se como um material de propriedade ácida e apto à adsorção de íons metálicos.

Por meio dos testes cinéticos considerou-se um tempo de equilíbrio de 48 h e obteve-se com esse estudo uma quantidade máxima de metal adsorvida por grama de material adsorvente de 28,04 mg/g, para os íons cádmio, e de 27,98 mg/g, para os íons cobre, utilizando-se 2,5 g de carvão ativado por litro de solução. Em relação ao pH, aqueles que apresentaram maior quantidade de metais adsorvidos, sendo mais efetivo, foi de 6 para o cobre e de 4 para o cádmio.

Ao comparar o carvão ativado sintetizado nesse estudo ao carvão ativado comercial granular, obteve-se um resultado satisfatório, tendo-se que o primeiro apresenta capacidade de adsorção muito próxima, em se tratando do metal cádmio, e superior quando comparado à quantidade adsorvida do metal cobre no tempo de equilíbrio.

REFERÊNCIAS

AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C. **Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos**. Quim. Nova, V. 25, p. 1145-1154. 2002.

BANDEIRA, L. F. M. **Remoção de metal pesado de efluentes aquosos através da combinação dos processos de osmose inversa e adsorção**. 2007. 147. Dissertação - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.

BANERJEE, R.; PANDEY. **Bio-industrial applications of sugarcane bagasse: a technological perspective**. International Sugar Journal, Glamorgan, v.104, n.1328, 2002.

BANSAL, R. C., DONNET, J. B., STOECKLI, F. **Active Carbon**. Marcel Dekker, New York, 1988.

CHAUDHURI, M.; KUTTY, S. R. M.; YUSOP, S. H. **Copper and Cadmium Adsorption by Activated Carbon Prepared from Coconut Coir**. Nature Environment and Pollution Technology, v. 9, n. 1, p. 25-28, 2010.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. **Produção de açúcar do Brasil crescerá abaixo do esperado**. Disponível em: <http://economia.terra.com.br/noticias/noticia.aspx?idNoticia=200809041731_RTR_1220549473nN04414302>. Acesso em: 11 jun. 2012.

CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; TAVARES, L. M.; FAIRBAIRN, E. M. R. **Pozzolanic activity and filler effect of sugar cane bagasse ash in Portland cement and lime mortars**. Cement & Concrete Composites, v. 30, p. 410–418, 2008.

COSTA, C. T.; SANTOS, E. F.; TAVARES, P. R. L. **Potencialidade da contaminação por metais pesados procedente da indústria galvânica no município de Juazeiro do Norte/CE**. XV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. 2008.

COTTA, J.A.O., REZENDE, M.O.O., PIOVANI, M.R. **Química Nova**. p. 26-40. 2006.

DEMIRBAS, E., DIZGE, N., SULAK, M. T., KOBYA, M. **Adsorption kinetics and equilibrium of copper from aqueous solutions using hazelnut shell activated carbon**. 2008. Chemical Engineering Journal, v. 148, p. 80–487. 2009.

DIAS, J. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; ALMEIDA, M. F.; RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M. **Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review.** Journal of Environmental Management, v. 85, p. 833–846. 2007.

ERNESTO, V. A. R. T. **Caracterização Térmica do Bagaço da Cana-de-Açúcar Visando Aproveitamento Energético.** 2009. 115. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009.

FIGUEIREDO, J. L., RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea.** Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

GONÇALVES, G. C., MENDES, E. S., PEREIRA, N. C., SOUSA, J. C. **Produção de carvão ativado a partir de bagaço e melaço de cana-de-açúcar.** 2006. Disponível em: <<http://pt.scribd.com/camara6546/d/53745002-carvao-ativado-de-cana>>. Acesso em: 04 jun. 2012.

GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Estudo aponta bagaço da cana como futuro energético do país.** Disponível em: <<http://www.saopaulo.sp.gov.br/spnoticias/lenoticia.php?id=89290>>. Acesso em: 02 out. 2012.

GOYAL, M.; RATTAN, V. K.; AGGARWAL, D; BANSAL, R. C. **Removal of copper from aqueous solutions by adsorption on activated carbons.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 190, p. 229–238, 2001.

GOYER, R. A.; CLARKSON, T. W. **Toxic effects of metals.** 6^a ed. New York: McGraw-Hill Medical Publishing Division. Chapter v. 23, p. 811-867. 2001.

GURGEL, L. V. A. **Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietilenotetramina: Preparação de novos materiais quelantes para adsorção de Pb(II), Cd(II), Cr(VI) e Cu(II).** 2007. 203. Dissertação – Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2007.

HODGSON, E. **A Textbook of Modern Toxicology.** 3^a ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, p. 582. 2004.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. Métodos químicos e físicos para análise de alimentos.** 3. ed., Sao Paulo: IMESP, v. 1, p. 21-22 e 27-28, 1985.

KADIRVELU, K; NAMASIVAYAM, C. **Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent: adsorption of Cd(II) from aqueous solution.** *Advances in Environmental Research*, v. 7, p. 471–478, 2003.

KARNITZ JÚNIOR, O; GURGEL, L. V. A., DE FREITAS, R. P., GIL, L. F. **Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by sugarcane bagasse and mercerized sugarcane bagasse chemically modified with succinic anhydride.** *Carbohydrate Polymers*, v. 74, p. 922–929. 2009.

LARINI, L. **Toxicologia.** Editora Manole. 2ª ed. São Paulo. 1987.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa.** 5. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1999.

LIMONS, R. S. **Avaliação do potencial de utilização da macrófita aquática seca *Salvinia sp.* no tratamento de efluentes de fecularia.** 2008. 101. Dissertação - Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, Toledo, 2008.

MACIA'-AGULLO, J. A., MOORE, B. C., CAZORLA-AMORO´S, D., LINARES-SOLANO, A. **Activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs. chemical activation.** *Carbon* v. 42, p. 1367–1370, 2004.

McCABE, W. L., SMITH, J. C., HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering.** 6. Ed. McGraw-Hill, p.1114.2001.

MORENO-CASTILLA , C.; RIVERA-UTRILLA, J. **Carbon materials as adsorbents for the removal of pollutants from the aqueous phase.** *Materials Research Society Bulletin* v. 26, p. 890–894, 2001.

MORENO-CASTILLA, C. **Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials.** *Carbon* v. 42, p. 83–94, 2004.

MURANAKA, C. T. **Combinação de adsorção por carvão ativado com processo oxidativo avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol.** 2010. 166. Tese de doutorado – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2010.

NAMASIVAYAM, C; KADIRVELU, K. **Agricultural solid waste for the removal of**

heavy metals: adsorption of Cu(II) by coirpith carbon. Chemosphere, v. 34, p. 377– 399, 1997.

NETO, A. P.; BRETZ, J. S.; MAGALHAES, F. S.; MANSUR, M. B.; ROCHA, S.D.F. **Alternativas para o tratamento de efluentes da indústria galvânica.** 2008. Eng. Sanit. Ambient., v. 13, p. 263-270. 2008

OLIVEIRA, M. J. N. **Nota Técnica sobre Tecnologia de Controle – Galvanoplastias.** Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB, São Paulo. 1990.

PHILLIP, W. L.; ROBERT, J. C.; STEPHEN, R. M. **Principles od toxicology: Environmental and Industrial Applications.** 2ª ed. New York: John Wiley & Sons, p. 606. 2006.

PIZARRO, F.; OLIVARES, M.; UAUY, R.; CONTRERAS, P.; REBELO, A.; GIDI, G. **Acute gastrointestinal effects of graded levels of copper in drinking water.** Environ Health Perspect v. 107, p.117–121. 1999.

PORFÍRIO, D. A. **Avaliação dos teores de cádmio , cobre, chumbo, zinco e cromo em mexilhões *Perna perna* na Ilha do Frade.** 2006. 37 Monografia – Universidade Federal do Espírito Santo. **Vitória – ES.** 2006.

CONAMA. **Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011.** Disponível em: <http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/portaria_2914_12_12_2011.pdf>. Acesso em: 07 abr. 2013.

RAJI, C.; ANIRUDHAN, T.S. **Batch Cr(VI) removal by polyacrylamide-grafted sawdust: kinetics and thermodynamics.** Water Res, v. 32 (12), p. 3772– 3780.1998.

RIANI, J. C. Utilização de Resinas de troca-iônica em efluentes de galvanoplastia. 2008. 117. Tese de doutorado – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2008.

RICHARDSON, J. F., HARKER, J. H. **Adsorption.** Coulson and Richardson`s Chemical Engineering. v. 2. Particle Technology and Separation Processes, 5 ed. Butterworth-Heinemann, 2002.

ROCHA, S. D. F., TORQUETTI, Z. S. C. **Técnicas Aplicadas ao Tratamento de**

Efluentes Líquidos – Precipitação, Adsorção e Flotação. XII CONEEQ – Congresso Nacional dos Estudantes de Engenharia Química, Minas Gerais, Brasil, p. 2-28. 2002.

RODRÍGUES-REINOSO, F. **Introduction to Carbon Technologies.** Publicaciones de la Universidad de Alicante. Spain.1997.

RUFFORD, T. E., HULICOVA-JURCAKOVA, D., KHOSLA, K., ZHU, Z., LU, G. Q. **Microstructure and electrochemical double-layer capacitance of carbon electrodes prepared by zinc chloride activation of sugar cane bagasse.** 2009. Journal of Power Sources v. 195, p. 912–918. 2010.

SANTOS, M. L.; LIMA, O. J.; NASSAR, E. J.; CIUFFI, K. J.; CALEFI, P. S. **Estudo das condições de estocagem do bagaço de cana-de-açúcar por análise térmica.** Quim. Nova, v. 34, n. 3, p. 507-511, 2011.

SCHEER, A. P. **Desenvolvimento de um sistema para simulação e otimização do processo de adsorção para avaliação da separação de misturas líquidas.** 2002. 64. Tese (doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, Campinas, 2002.

SCHETTINO Jr, M. A. **Ativação química do carvão de casca de arroz utilizando NaOH.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória, 2004.

SUZUKI, M. **Adsorption Engineering.** Chemical engineering monographs, v. 25. Japan: Kodansha, 1990.

ÜÇER, A.; UYANIK, A.; ÇAY, S; ÖZKAN, Y. **Immobilisation of tannic acid onto activated carbon to improve Fe(III) adsorption.** Separation and Purification Technology, v. 44(1), p. 11-17. 2005.

VALIX, M.; CHEUNG, W. H.; MCKAY, G. **Preparation of activated carbon using low temperature carbonisation and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption.** Chemosphere, v. 56, p. 493–501, 2004.

VIANA, M. **Avaliação de técnicas de tratamento na remoção de saxitoxinas em águas de consumo humano.** 2006. 212. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

VIEIRA, M., NETO, A. A., SILVA, M. C, CARNEIRO, C., MELO FILHO, A. **Biosorption of Lead and Copper from Aqueous Effluents onto Rice Husk Ash.** The Canadian Journal of Chemical Engineering. 2011.

VIJAYARAGHAVAN, K., PADMESH, T. V. N., PALANIVELU, K., VELAN, M. **Biosorption of nickel (II) ions onto Sargassum wightii: Application of twoparameter and three- parameter isotherm models.** Journal of Hazardous Materials, v. 136, p. 304-308, 2006.

VOLESKY, B. **Hydrometallurgy.** p. 203-216, 2001.

VOLESKY, B., HOLAN, Z. R. **Biosorption of heavy metals.** American Chemical Society and American Institute of Chemical Engineers, p. 235-251, 1995.

WANG, F. Y., WANG, H., MA, J. W. **Adsorption of cadmium (II) ions from aqueous solution by a new low-cost adsorbent—Bamboo charcoal.** 2009. Journal of Hazardous Materials v. 177, p. 300–306. 2010.