

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DE COBRE A PARTIR DE CARVÃO ATIVADO OBTIDO QUIMICAMENTE DO BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR

Maria Clara Mendes da Silva

Orientador: Prof. Dr. André Luis Lopes Moriyama
Co-orientadora: MSc. Larissa Azevedo Soares

Natal, RN

2017

Maria Clara Mendes da Silva

**AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DE COBRE A PARTIR DE CARVÃO
ATIVADO OBTIDO QUIMICAMENTE DO BAGAÇO DE CANA DE
AÇÚCAR**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação em Engenharia Química, apresentado ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como requisito para a obtenção do título de Engenheira Química.

Orientador: Prof. Dr. André Luis Lopes Moriyama

Co-orientadora: MSc. Larissa Azevedo Soares

MARIA CLARA MENDES DA SILVA

**AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DE COBRE A PARTIR DE CARVÃO ATIVADO
OBTIDO QUIMICAMENTE DO BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação em Engenharia Química, apresentado ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como requisito para a obtenção do título de Engenheira Química.

Natal/RN, 04 de dezembro de 2017.

BANCA EXAMINADORA

Prof. André Luis Lopes Moriyama, Dr.
Orientador - UFRN

Prof. Humberto Neves Maia de Oliveira, Dr.
Membro 1 - UFRN

Larissa Azevedo Soares, MSc.
Membro 2 - UFRN

DEDICATÓRIA

À minha mãe, Terezinha da Silva Mendes,
por todo o amor dos seus olhos e seus
sorrisos a cada vez que eu chegava em casa.
Por ser tão grata por esse amor, dedico.

AGRADECIMENTOS

A Deus, primeiramente, por ser rocha firme e proteção nos momentos difíceis desse período de graduação, pela oportunidade de fazer o estágio na Universidade de São Paulo e pelo alento em cada momento de dúvida.

À minha família: meus pais, Terezinha e Armando; meus irmãos, Diego, Deivson e Danilo. Pelo dom da vida, pela compreensão da ausência, pela força diária, incentivo e amor. Por representarem a base de uma educação que vou levar para toda a vida.

Ao querido professor André Moriyama, pela orientação, oportunidade, confiança e carinho. Pelos ensinamentos, apoio e amizade. Muito obrigado por ter aberto suas portas, no momento certo, me dando a oportunidade de crescer a cada dificuldade.

A Jairo, Leila, Severino, Rafaela e Raquel, pela companhia e parceria. Vocês foram quem sempre estive comigo em todos os momentos desses anos difíceis. Obrigado pelo incentivo, atenção e presença constante. Obrigada por todos os momentos de estudo e diversão. Obrigada por facilitar os dias, as aulas e as infinitas horas de estudo.

Ao professor Humberto Neves e Larissa Soares por aceitarem participar da banca deste trabalho e contribuírem diretamente para a qualidade da minha formação.

Ao professor Jackson Oliveira, em nome de quem agradeço todos os professores do Departamento de Engenharia Química.

*“Se você está atravessando um inferno, continue
atravessando!”*

(Winston Churchill)

SILVA, Maria Clara Mendes da – Avaliação da adsorção de cobre a partir de carvão ativado obtido quimicamente do bagaço de cana de açúcar. Trabalho de Conclusão de Curso, UFRN, Graduação em Engenharia Química, Natal/RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. André Luis Lopes Moriyama

Co-orientadora: MSc. Larissa Azevedo Soares

RESUMO: O objetivo principal do trabalho foi fazer um estudo de adsorção com o carvão ativado produzido a partir do bagaço de cana de açúcar com foco na remoção do metal cobre de efluentes contaminados. A metodologia experimental do estudo consiste em ensaios para avaliar a capacidade de adsorção do carvão ativado em um sistema em batelada com um reator com volume de 25 ml, auxiliado por um banho termostático e uma jaqueta. Os ensaios foram realizados a uma temperatura de 30 °C, com soluções de Sulfato de Cobre, as quais possuíam concentrações de 200 ppm de Cobre num primeiro ensaio e 50 ppm de Cobre no outro, ambos em contato com 25 mg de carvão ativado em cada ensaio. Cada ensaio tiveram duração de 24 horas. As amostras de cada ensaio seguiram uma sequência de coleta de 2, 4, 6, 22 e 24 horas. Após cada coleta, uma amostra era levada para uma centrifuga para uma separação de cada fase (sólida = carvão ativado, líquida = solução de sulfato de cobre). Foram preparadas curvas padrão para determinar a concentração de Cobre residual na solução após o contato com o carvão ativado a partir no equipamento de espectroscopia de absorção atômica. A partir da curva de calibração, pode-se calcular as concentrações das amostras, as quais também foram lidas no equipamento de espectrofotometria de absorção atômica (EAA). Para cada faixa de concentração de Cobre existe um comprimento de onda referente. Neste caso, a curva de calibração foi construída com padrões 1-280 ppm de Sulfato de Cobre, cujo comprimento de onda correspondente é de 222,6 nm. No ensaio com solução de 200 ppm de Cobre a remoção foi de 10% de Cobre com 6 horas de contato. Ao fim das 24 horas a remoção foi de 12%. Para o segundo ensaio de 50 ppm de Cobre, obteve-se 18% ao fim de 4 horas e não houve mais remoção significativa a partir destas 4 horas. O estudo mostrou uma cinética de pseudo-segunda ordem e isotermas de Freundlich para os dois ensaios. Para a caracterização do carvão foram feitas análises de FRX, DRX, MEV e BET.

Palavras-chave: Carvão; Cobre; Efluentes; Cana-de-açúcar;

SILVA, Maria Clara Mendes da – Evaluation of copper adsorption from activated carbon chemically obtained from sugarcane. Undergraduation final report, UFRN, Bachelor's degree in Chemical Engineering, Natal/RN, Brazil.

Advisor: André Luis Lopes Moriyama, Dr.

Co-advisor: Larissa Azevedo Soares, MSc.

ABSTRACT: The main objective of the work was to do an adsorption study with activated carbon produced from the sugarcane bagasse with a focus on the removal of copper metal from contaminated effluents. The experimental methodology of the study consists of tests to evaluate the adsorption capacity of the activated carbon, in a batch system with a reactor with volume of 25 ml, aided by a thermostatic bath and a jacket. The tests were performed at a temperature of 30 ° C with Copper Sulphate solutions, which had concentrations of 200 ppm of Copper in a first test and 50 ppm of Copper in the other, both in contact with 25 mg of activated charcoal in each assay. Each trial had 24 hours long. Samples from each assay followed a collection sequence of 2, 4, 6, 22 and 24 hours. After each collection, a sample was taken to a centrifuge for a separation of each phase (solid = activated carbon, liquid = copper sulphate solution). Standard curves were prepared to determine a residual copper concentration in the solution after contact with the activated carbon from the atomic absorption spectroscopy equipment. From the calibration curve, it is possible to calculate the concentrations of the samples, which were also read to the atomic absorption spectrophotometry (AAS) equipment. For each copper concentration range there is a relative wavelength. In this case, the calibration curve was constructed with standards 1-280 ppm Copper Sulfate, whose corresponding wavelength is 222.6 nm. In the test with a solution of 200 ppm of Copper the removal was of 10% of Copper with 6 hours of contact. At the end of 24 hours the removal was 12%. For the second 50 ppm Copper test, 18% was obtained after 4 hours and there was no further significant removal from these 4 hours. The study showed a pseudo-second order kinetics and Freundlich isotherms for the two assays. For characterization carbon, FRX, DRX, MEV and BET analyzes were performed.

Key-words: Carbon; Copper; Effluents; Sugar-cane;

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Formação da cadeia de celulose pela união de unidades Beta-D-glucose.	34
Figura 2 - Estrutura dos principais componentes da poliose.	35
Figura 3 - Precursores básicos da lignina.	36
Figura 4 - Estrutura proposta por Nimz para a lignina.	36
Figura 5 - Representação da estrutura porosa do carvão ativado.	39
Figura 6 - Estrutura de possíveis oxigenados ácidos superficiais formados na superfície do carvão ativado: (a) grupos carboxílicos; (b) grupos fenólicos; (c) anidridos e carboxílicos; (d) lactonas; (e) grupos carbonílicos; (f) grupos éteres; (g) grupos lactônios.	40
Figura 7 - Ilustração do processo de carbonização e ativação física do precursor.	42
Figura 8 - Ativação química por duas diferentes vias.	42
Figura 9 - Comportamento de algumas isotermas de adsorção.	47
Figura 10 - Tipos, equações e curvas de isotermas de adsorção.	51
Figura 11 - Esquema dos tratamentos térmicos. (1) Gás nitrogênio, (2) Manômetro, (3) Amostra, (4) Reator tubular horizontal, (5) borbulhador, (6) bolhometro.	54
Figura 12 - Esquema do experimento de adsorção com carvão ativado. A direita o reator jaquetado e a esquerda o banho termostático.	56
Figura 13 - Difratograma para o carvão ativado.	58
Figura 14 - Microscopia eletrônica de varredura para o carvão ativado.	59
Figura 15 - Curva padrão 01 - Concentração de Sulfato de Cobre versus Absorbância.	61
Figura 16 - Remoção de cobre (200 ppm) em função do tempo de contato com o carvão ativado.	62
Figura 17 - Remoção de cobre (50 ppm) em função do tempo de contato com o carvão ativado.	63
Figura 18 - Cinética de adsorção do metal cobre sobre carvão ativado.	64
Figura 19 - Cinética de adsorção do metal sobre carvão ativado.	64
Figura 20 - Representação gráfica do modelo de Langergren (pseudo primeira ordem) para o processo de adsorção de Cobre com altas concentrações, empregando carvão ativado.	65
Figura 21 - Representação gráfica do modelo de Langergren (pseudo primeira ordem) para o processo de adsorção de Cobre com baixas concentrações, empregando carvão ativado.	66
Figura 22 - Representação gráfica do modelo de pseudo segunda ordem para o processo de adsorção de Cobre em altas concentrações a partir do carvão ativado.	67
Figura 23 - Representação gráfica do modelo de pseudo segunda ordem para o processo de adsorção de Cobre em baixas concentrações a partir do carvão ativado.	67
Figura 24 - Isoterma de adsorção para o Cobre, Concentração de Cobre inicial = 200 ppm, massa de adsorvente = 25 mg, T = 30°C.	69
Figura 25 - Isoterma de adsorção para o Cobre, concentração de Cobre inicial = 50 ppm, massa de adsorvente = 25 mg, T = 30°C.	69
Figura 26 - Linearização da isoterma de Langmuir para Cobre em altas concentrações.	70
Figura 27 - Linearização da isoterma de Langmuir para Cobre em baixas concentrações.	71
Figura 28 - Linearização da isoterma de Freundlich para Cobre em altas concentrações.	71
Figura 29 - Linearização da isoterma de Freundlich para Cobre em baixas concentrações.	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Setores industriais com maior quantidade de metais pesados nos efluentes.	21
Tabela 2 - Concentrações de alguns metais na água doce de classe 1.....	22
Tabela 3 - Propriedades do Cobre.....	23
Tabela 4 - Limites máximos possível de cobre nos tipos e classes de água.	24
Tabela 5 - Vantagens e desvantagens dos métodos tradicionais de remoção de metais pesados.	27
Tabela 6 - Comparação entre adsorção física e química.	29
Tabela 7 - Uso de algumas biomassas de íons metálicos em soluções aquosas.....	31
Tabela 8 - Composição média do bagaço de cana de açúcar.	33
Tabela 9 - Valores limites de RL para o comportamento do processo de adsorção.	49
Tabela 10 - Composição química do bagaço de cana-de-açúcar, em termos de fibras e cinzas. .	52
Tabela 11 - Percentuais da composição química do bagaço de cana.	53
Tabela 12 - Percentuais da composição química pela análise de FRX para o carvão ativado.	57
Tabela 13 - Dados experimentais médios para a CPI	60
Tabela 14 - Parâmetro cinético segundo o modelo de pseudo primeira ordem e de pseudo segunda ordem.	68

Sumário

RESUMO	9
1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	18
2.1. Objetivo Geral	18
2.2. Objetivos Específicos.....	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1. Meio Ambiente e Poluição.....	19
3.2. Metais tóxicos	20
3.3. Cobre.....	23
3.4. Tratamentos convencionais empregados na remoção de metais pesados.....	24
3.5. Adsorção	27
3.5.1. Tipos de Adsorção	28
3.5.2. Fatores que influenciam na Adsorção	30
3.5.3. Bagaço de cana de açúcar.....	32
3.5.4. Carvão ativado	37
3.5.5. Modelos Cinéticos	43
3.5.6. Isotermas de adsorção	45
4. METODOLOGIA	52
4.1. Bagaço de cana de açúcar utilizado	52
4.2. Síntese do carvão ativado	53
4.3. Ativação com H ₃ PO ₄	53
4.4. Procedimentos das lavagens	54
4.5. Caracterização do carvão ativado.....	55
4.6. Teste de adsorção.....	56
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	57
5.1. Caracterização do carvão ativado.....	57
5.1.1. Espectrometria de Fluorescência de Raios X – FRX.....	57
5.1.2. Difratometria de Raios X – DRX.....	58
5.1.3. Microscopia eletrônica de varredura – MEV	58
5.1.4. Analisador de área superficial BET	59
5.2. Avaliação da remoção de cobre	59
5.3. Cinética de adsorção	63
5.3.1. Modelo de Pseudo – Primeira Ordem	65
5.3.2. Modelo de Pseudo – Segunda Ordem.....	66
5.4. Isotermas de Adsorção	68
6. CONCLUSÕES.....	73

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA74

1. INTRODUÇÃO

O elevado crescimento na demanda por atividades industriais tem gerado sérios transtornos para o meio ambiente, visto que o número de resíduos que são gerados em decorrência dessas atividades, principalmente pelas indústrias petrolíferas, de fertilizantes, de pilhas e baterias é cada vez maior e não biodegradável, acumulando cada vez mais resíduos perigosos poluentes do ar, solo e águas. (MOZAMMEL et al., 2002; KADIRVELU e NAMSIVAYAM, 2003; TARLEY e ARRUDA, 2003; SANTOS et al., 2005).

Nesse contexto, entre os poluentes mais tóxicos para o biosistemas estão os metais pesados na forma de íons metálicos (Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}). Esses metais apresentam alta toxicidade, devido elevada densidade. Sabe-se que se encontram naturalmente esses metais no ecossistema, contudo, em baixas concentrações. Para que esses metais sejam prejudiciais devem apresentar concentrações pelo menos 10 vezes acima do mínimo permitido pela legislação. (MAEDA et al., 1992)

Existem diversos métodos que promovem remoção de metais pesados presentes em soluções, tais como osmose reversa, troca-iônica, oxidação e redução, precipitação, evaporação, tratamentos eletroquímicos (GURGEL et al., 2008). Esses tratamentos geralmente possuem um alto custo e nem sempre são eficientes para o processo (WENG e HUANG, 1994). Além disso, muitos deles apresentam o problema de deposição do resíduo final (SUH et al., 2001; KADIRVELU e NAMASIVAYAM, 2003; SOUSA, 2007).

A utilização industrial desses processos geralmente não é viável e alguns não reduzem suficientemente os contaminantes para atingir os padrões legais estabelecidos (KESENCI et al., 2002). Um exemplo disso é o processo de precipitação, o qual não garante os limites de concentração requeridos pela legislação ambiental vigente para algumas espécies metálicas ($< 1 \text{ mg/L}$), além de sempre gerar um rejeito de difícil tratamento. O processo de troca iônica ainda é bastante efetivo, contudo requer o uso de resinas, as quais apresenta um alto custo (PINO, 2005; CONAMA, 2005; SEMACE, 2002).

A adsorção é um método bastante eficaz e versátil utilizado na remoção de

metais pesados de solução aquosa, uma vez que possui grande área superficial, estrutura microporosa, elevada capacidade de adsorção, possibilita a recuperação dos metais pesados, a reutilização do adsorvente e apresenta baixa geração de resíduos (GUPTA e ALI, 2000; SOUSA et al., 2007; ALVES, 2007; SPINELLI et al, 2005; FORGACS et al., 2004; LATA et al., 2008). Contudo, ainda possui um custo elevado em larga escala. Sendo assim, estudos com materiais economicamente viáveis são alvos dos pesquisadores para baratear o custo do processo.

Outros trabalhos investigaram o uso de materiais na adsorção com potenciais de adsorção de metais tóxicos tais como a quitosana (BARROS et al., 2008), cascas de caranguejo (VIJAYARAGHAVAN et al., 2006), resíduos de cenoura (NASERNEJAD et al., 2005), cascas de arroz (KRISHNANI et al., 2008), bagaço de cana de açúcar (JUNIOR et al., 2007), casca de coco verde (SOUSA et al., 2007), casca de amendoim (JOHNSON et al., 2002), casca de mandioca (HORSFALL Jr. et al., 2006), caroço de azeitona (FIOL et al., 2006), entre outros.

Estudos de investigação sobre materiais que são relevantes para a adsorção de metais pesados a base de bagaço de cana de açúcar modificado estão sendo realizados (KRISHNAN e ANIRUDHAN, 2002; KARNITZ et al., 2007; HOMAGAI et al, 2010; MARTIN-LARA et al., 2010).

A estimativa para a safra 2017/2018 de cana-de-açúcar é de 647,63 milhões de toneladas. A informação foi divulgada pela Companhia Nacional de Abastecimento (Conab), que também informou que a safra 2016/2017 foi de 657,18 milhões de toneladas. Sabe-se que a cana de açúcar é matéria prima para indústrias que produzem açúcar e álcool, as quais também produzem alta quantidade de bagaço de cana durante o processo de produção dos seus derivados. Geralmente, nessas indústrias, o bagaço é queimado para produzir energia para o engenho, contudo, ainda há um quantitativo significativo de sobras (KARNITZ et al, 2007). A reutilização das sobras é interessante, visto que este é formado por celulose e lignina.

Dessa forma, a busca por novas tecnologias de tratamento de efluentes a partir de resíduos agroindustriais vem sendo testada para auxiliar empresas a se adequarem às leis ambientais vigentes, de tal forma que seus efluentes se enquadrem nos padrões exigidos, sem encarecer demasiadamente o processo produtivo e principalmente, sem agressão ao meio ambiente (SOUSA, 2007).

Nesse contexto, destaca-se o aproveitamento de resíduos do processo industrial da cana de açúcar, a qual possui em larga escala em todo o país. Esse aproveitamento visa o beneficiamento da produção da cana, onde haveria praticamente total aproveitamento da matéria-prima na produção sucroalcooleira, bem como dos resíduos deste processo.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Determinar o potencial de remoção de metais pesados a partir de carvão ativado através da adsorção.

2.2. Objetivos Específicos

- Preparar e caracterizar o carvão ativado proveniente do bagaço de cana-de-açúcar.
- Quantificar o teor de Cobre na solução após 24 horas de contato com o carvão ativado.
- Quantificar o tempo de equilíbrio do processo de adsorção.
- Avaliar a eficiência do processo de adsorção para a remoção de Cobre.
- Identificar a ordem da reação para este processo.
- Verificar o modelo da isoterma para este sistema.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Meio Ambiente e Poluição

O rápido desenvolvimento tecnológico, mais precisamente do final do século XX, aumentou a capacidade de produção do homem, contribuindo para o melhoramento do seu padrão de vida. Essa evolução trouxe consigo o surgimento de inúmeros produtos que em pouco tempo, tornaram-se essenciais, fazendo com que a atividade industrial adquirisse um caráter essencial para a sociedade atual (FREIRE e ZAMORA, 2000). Contudo, esta evolução adquirida com o aumento da atividade industrial trouxe mudanças radicais com efeitos secundários para o meio ambiente e qualidade de vida do homem (ZAMBON, 2003).

A partir disso, a sociedade vem sofrendo sérios problemas decorrentes da poluição química de natureza orgânica e inorgânica devido ao descarte indevido dos despejos residenciais e industriais. Essa alteração física, química ou biológica no meio interfere no desenvolvimento natural da fauna e flora. A poluição nas águas afeta a qualidade das águas tanto para o ecossistema habitante dela, quanto para o consumo humano (AGUIAR et al., 2002). Vários são os poluentes descartados nos rios, incluindo pesticidas, óleos, corantes, tensoativos, metais pesados, entre outros (PEREIRA, 2008).

A água é um recurso fundamental para a existência e manutenção da vida, portanto, deve estar presente em um ambiente com quantidade e qualidade apropriadas. É ainda um componente vital para a produção industrial, sendo aplicada em diversas partes dos processos, tais como lavar e arrefecer o maquinário, utilitários, matéria prima. Alguns grupos na indústria química são responsáveis pela maior quantidade de uso da água na indústria como por exemplo as químicas e petroquímicas, de alimentos, de papel e celulose e derivados desses produtos (BRANDÃO, 2006).

A crescente demanda por metais pesados tem resultado na exploração de novas jazidas, enquanto, algumas espécies metálicas são extraídas algumas outras espécies presentes de menor importância econômica não são recuperadas e são liberadas no meio ambiente (MILIARUM, 2004).

3.2. Metais tóxicos

Os metais estão presentes nos ciclos biogeoquímicos existentes no ambiente naturalmente. Contudo, notadamente há um aumento significativo na concentração de alguns deles, devido principalmente ao crescimento das atividades industriais.

Os metais pesados constituem um grupo de aproximadamente 40 elementos. Um metal é considerado pesado quando, em sua forma elementar, apresentar uma densidade igual ou superior a 5 g/cm³ ou quando seu número atômico for maior que 20. Atualmente a presença deles na crosta terrestre é menor que 0,1% (CAZIÑARES, 2000).

Os metais pesados estão divididos em 2 grupos (MOREIRA, 2004; PINO, 2005; SOUSA, 2007):

- Oligoelementos ou micronutrientes: São os requeridos em quantidades pequenas por plantas e animais, sendo necessários para que os organismos completem o ciclo vital. Neste grupo se encontram: As, B, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Se e Zn.
- Metais pesados sem uma determinada função biológica: que em quantidades elevadas no organismo produzem doenças, são tóxicos e apresentam uma propriedade de serem acumulados em organismos vivos. São principalmente: Cd, Hg, Pb, Sb, Bi.

As principais fontes de metais pesados são os dejetos industriais de processos como galvanoplastia, mineradoras, processamento de combustível nuclear, fotografia, baterias, produção e recuperação de catalisadores, tintas, indústria automotiva e outros procedimentos de extração, produção, tratamento, limpeza ou acabamento de metais (SCHULTZ, 2003).

Os metais pesados são matérias-primas fundamentais na indústria de base e o aumento da atividade industrial tem elevado a poluição e deterioração do meio ambiente, devido ao lançamento destes resíduos nos ecossistemas. Os setores industriais que tem uma descarga de metais pesados em seus efluentes encontram-se listados na Tabela 1 (VOLESKY, 2001).

Tabela 1 - Setores industriais com maior quantidade de metais pesados nos efluentes.

Indústria	Metal
Operações de mineração	Cu, Zn, Pb, Mn, U, Cr, As, Se, V
Operações de eletrodo de posição	Cr, Ni, Cd, Zn
Processamento do metal	Cu, Zn, Mn
Geração de energia	Cu, Cd, Mn, Zn
Indústria nuclear	U, Th, Ra, Sr, Eu, Am
Operações especiais	Hg, Au e metais preciosos

Fonte: VOLESKY (2001)

Enquanto os metais são tóxicos em alguns níveis de exposição, muitos são nutrientes essenciais em alguns níveis de consumo para boa saúde. Dessa forma, deve-se entender e diferenciar a exposição ao necessário da superexposição ao tóxico. Ainda há outro fato que deve ser notado que é a não degradação deles no meio ambiente, entendendo que eles possuem uma persistência elevada resultando em um maior potencial de exposição que outros produtos químicos (WILLIAMS et al., 2000).

Os organismos vivos, principalmente os mais jovens e os mais velhos, são afetados pela presença, dose e forma química dos metais. Desta forma, alguns metais são classificados como essenciais, ou seja, metais que são imprescindíveis para a manutenção da vida animal e vegetal (KARNITZ, 2007).

Uma série de metais tem importantes funções biológicas e, portanto, são considerados essenciais para uma boa saúde. Contudo, em determinadas concentrações, um número destes metais essenciais são potencialmente tóxico. Por exemplo, o cobalto é um componente necessário da vitamina B12. Ferro é necessário para a produção de hemoglobina. Magnésio, manganês, molibdênio são co-fatores para um número de reações enzimáticas. O zinco, por sua vez, é um co-fator para mais de 100 metaloenzimas. Arsênio e cromo são considerados essenciais em doses baixas para animais e humanos, respectivamente, mas também são considerados os principais tóxicos em níveis mais elevados de exposição (WILLIAMS et al., 2000).

Como metais não essenciais tem-se o berílio, cádmio, chumbo, tálio, titânio e urânio que não apresentam funções biológicas. A maioria desses metais pode ser

considerada tóxica, embora alguns ainda aparentem serem não tóxicos, mesmo até em altos níveis de exposição (WILLIAMS et al., 2000; GURGEL, 2007).

A resolução CONAMA n° 357 (2005) dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. A resolução conta com a concentrações máximas de metais pesados nos corpos de água. Na Tabela 2 observam-se exemplos de concentrações máximas de metais pesados que possam estar presentes nas águas doces de classe 1.

Tabela 2 - Concentrações de alguns metais na água doce de classe 1.

Parâmetros	Valor Máximo
Arsênio total	0,01 mg/L As
Bário total	0,7 mg/L Ba
Cádmio total	0,001 mg/L Cd
Chumbo total	0,01 mg/L Pb
Cobalto total	0,05 mg/L Co
Cobre dissolvido	0,009 mg/L Cu
Ferro dissolvido	0,3 mg/L Fe
Manganês total	0,1 mg/L Mn
Níquel total	0,025 mg/L Ni

Fonte: Adaptado e modificado da Resolução CONAMA 357 (2005).

Dessa forma, para alcançar os padrões de emissão de efluentes é necessário efetuar um tratamento do resíduo antes que o mesmo possa ser descartado, porém, convém lembrar que as formas que os metais encontram-se em solução, determinam o tratamento específico a ser escolhido ou a adaptação de um tratamento convencional (TARLEY e ARRUDA, 2003).

No presente trabalho fez-se um estudo da remoção do íon Cu^{2+} em meio aquoso. Esse metal foi escolhido por apresentar alta toxicidade e ser bastante frequente nos corpos d'água receptores degradados por fontes antropogênicas.

3.3. Cobre

O Cobre é um elemento químico com símbolo Cu (do latim *cuprum*), número atômico 29 e massa atômica de 63,54 u. Classificado como metal de transição, pertence ao grupo 11 (1B) da classificação periódica dos elementos. É o quinto elemento mais abundante da crosta terrestre e a principal fonte deste metal é o minério colpita (CuFeS_2). É um elemento químico metálico, vermelho amarelado, e apresenta-se em compostos estáveis com estado de oxidação +1 e +2, denominados cuprosos e cúpricos, respectivamente. O estado de oxidação +2 é mais comumente encontrado (LEE, 1996; ORTIZ, 2000; BORBA, 2006; SOUSA, 2007; MOREIRA, 2008).

Este metal possui propriedade como, maleabilidade, ductibilidade, condutividade e resistência à corrosão, o que lhe confere um caráter universal em diversas aplicações, como na indústria automobilística, construção civil e em equipamentos elétricos, sendo este último responsável pelo consumo de mais de 50% de todo metal utilizado na indústria, devido a sua elevada condutividade. Nesta categoria se enquadram transformadores, geradores, equipamentos eletrônicos e de transmissão de energia. Ainda deve-se incluir as indústrias de galvanoplastia e mineração que também fazem uso desse metal (LEE, 1996; FORNARI e ABBRUZZESE, 1999; HOMEM, 2001; SILVA, 2001a; MOREIRA, 2008). Na Tabela 3 são apresentadas as propriedades do cobre.

Tabela 3 - Propriedades do Cobre

Raio covalente	1,17 Å
Raio iônico	0,73 Å
Eletronegatividade de Pauling	1,9
Potências de redução padrão	0,34 V
1ª Energia de Ionização	745 kJ/mol

Fonte: SILVA, 2001.

O cobre é essencial à vida, pois se liga a proteínas do organismo, como metalproteínas ou enzimas no transporte de oxigênio, na oxidação do ácido ascórbico e na oxidação do grupo $-\text{OH}$ em monossacarídeos. Uma pessoa adulta tem no organismo cerca de 100 mg deste metal. As necessidades diárias na alimentação humana são da ordem de 4 a 5 mg de cobre, e em animais a deficiência deste metal resulta na incapacidade de aproveitar o ferro armazenado no fígado, provocando, desta forma,

anemia. Embora pequenas quantidades de cobre sejam essenciais aos seres humanos, quantidades maiores são tóxicas. A absorção do cobre em excesso pelo homem pode resultar no mal de Wilson, no qual o excesso de cobre é depositado no cérebro, ossos, pâncreas, miocárdio e fígado, os sintomas são: úlcera gástrica, necroses no fígado e problemas renais (LEE, 1996; ALLOWAY, 1990, BARROS, 2001; VOLESKY, 1990; HOMEM, 2001).

O cobre chega às águas de superfície principalmente através de descartes de efluentes industriais. As indústrias de mineração e de metalurgia são as que geram uma maior quantidade de efluentes contendo o cobre (SILVA, 2001b; FRANCISCHETTI, 2004). O Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) através da resolução 357 de março de 2005 estabelece os limites máximos de concentrações de cobre para cada tipo de água e sua respectiva classificação, os quais podem ser observados na Tabela 4 abaixo.

Tabela 4 - Limites máximos possível de cobre nos tipos e classes de água.

Tipo	Classe	Valor Máximo
Águas Doces	Especial	Não especificado
	1	0,009 mg/L Cu
	2	0,009 mg/L Cu
	3	0,013 mg/L Cu
	4	Não especificado
Águas Salinas	Especial	Não especificado
	1	0,005 mg/L Cu
	2	7,8 µg/L Cu
	3	Não especificado
Águas Salobras	Especial	Não especificado
	1	0,005 mg/L Cu
	2	7,8 µg/L Cu
	3	Não especificado

Fonte: Adaptado de CONAMA, 2005.

A escolha do cobre como objeto de análise foi feita levando em consideração seu uso industrial e seu impacto de poluição. O cobre não tem uma toxicidade severa com a saúde humana, mas o seu uso intensivo e aumento do acúmulo no meio ambiente são motivos de preocupação.

3.4. Tratamentos convencionais empregados na remoção de metais pesados

Na indústria o objetivo do controle de poluição das águas é minimizar a geração de contaminantes tóxicos como os metais pesados. Muitos processos industriais envolvem a utilização de metais pesados para chegar ao produto final e seus efluentes devem ser tratados para posterior descarte (KURNIAWAN et al., 2006; ASSIS, 2012).

Efluentes contendo níveis baixos e moderados de metais pesados são frequentemente encontrados em indústrias metalúrgicas, galvanoplastia, mineradoras, produtoras de fertilizantes, de baterias, corantes, químico-farmacêuticas, dispositivos eletrônicos. A contaminação ambiental por metais deve-se principalmente à emissão de efluentes com concentrações relativamente baixas, embora prejudiciais (KAKAOBA et al., 2009; ASSIS, 2012).

A remoção de metais pesados de soluções pode ser realizada por vários processos tais como precipitação química, osmose reversa, ultrafiltração, eletrodialise, troca iônica e a adsorção (; ORTIZ, 2000; SCHULTZ, 2003; BORBA, 2006; SOUSA, 2007; MOREIRA, 2008).

Precipitação: É um dos métodos mais comuns na remoção de metais pesados. O processo visa incrementar o tamanho da partícula do precipitado na solução, para que os metais sedimentem e sejam retirados como lamas residuais. A precipitação ocorre sob a forma de hidróxidos pela adição de uma solução cáustica até um valor de pH correspondente à solubilidade mínima. Este método é econômico e de eficiência elevada, apresentando como grande desvantagem o fato de produzir grande quantidade de lama química não reutilizável, o que mostra outros problemas tais como a deposição e posterior tratamento (MASTERTON et al., 1985; VOLESKY et al., 2001; PINO, 2005; BORBA, 2006; MOREIRA, 2008).

Osmose reversa: É um processo no qual a água é separada a partir de sais dissolvidos em solução através da filtração por uma membrana semipermeável, a pressões mais altas que a pressão osmótica causada pela dissolução dos sais no efluente líquido. A principal desvantagem deste método está no alto custo (GASPAR, 2003; ZOBOULIS et al., 2004; BORBA, 2006; MOREIRA, 2008).

Ultrafiltração: A ultrafiltração é um sistema que faz uso de membranas porosas para a remoção de material coloidal e dissolvido. Difere do sistema de osmose reversa, pois utiliza baixas pressões. É bastante utilizada para a remoção de materiais coloidais e moléculas de grande peso molecular em torno de 5000. Este processo também apresenta a mesma desvantagem da osmose reversa (GASPAR, 2003; BORBA, 2006; MOREIRA, 2008).

Eletrodiálise: Nesse método os componentes iônicos de uma solução são separados através do uso de uma membrana semipermeável de seletividade iônica. A aplicação de um potencial elétrico entre dois eletrodos causa uma corrente elétrica que passa através da solução, causando migração dos cátions em direção ao eletrodo negativo e dos ânions para o eletrodo positivo. O efluente é bombeado através das membranas, que são separadas por espaçadores. O processo pode acontecer em batelada ou de forma contínua. Nesse processo existe a possibilidade de haver precipitação química de sais de baixa solubilidade sobre a superfície da membrana ou ainda a obstrução dos poros da membrana. A principal desvantagem deste método de tratamento está no alto custo, além do emprego de produtos de desentupimento das membranas (GASPAR, 2003; MOREIRA, 2008).

Troca iônica: A troca iônica trata-se de um processo através do qual os íons de uma dada espécie são deslocados, a partir de um material insolúvel, por íons de diferentes espécies em solução. As resinas sequestram os íons presentes na solução por meio de uma reação química, acumulando-os. Neste método de tratamento, geralmente são utilizadas colunas de leito empacotado para realização do processo. O leito é constituído por resinas trocadoras. O efluente entra na coluna e, por diferença de pressão passa através das resinas. Quando a capacidade máxima das resinas é atingida, a coluna é lavada com ácido ou soda cáustica (reação química reversa) para remover os sólidos residuários, permitindo o emprego das resinas em um novo ciclo de produção (MASTERTON et al., 1985; GASPAR, 2003; VOLESKY, 2004; PINO, 2005). De acordo com Kratochvil et al., (1997) resinas de troca iônica nem sempre são seletivas o suficiente para remover efetivamente metais pesados presentes em águas residuárias e, além disso, geralmente estas resinas possuem um alto custo. Este método, além de ser pouco seletivo, exige grande quantidade de resinas para o tratamento de efluentes pouco concentrados e origina elevadas concentrações de resíduos salinos (TORRES, 1996; MOREIRA, 2008).

Adsorção: É um processo que consiste na transferência de massa da fase fluida (metal) para a superfície de um sólido usado como adsorvente. O adsorvente atrai os íons presentes na solução por meio de ligações químicas ou forças de atração eletrostáticas fracas. O adsorvente pode ser regenerado com ácido ou reagente apropriado para ser usado novamente. Adsorventes industrialmente importantes apresentam uma estrutura porosa e portanto uma elevada área superficial, na qual destacam-se o carvão ativado, sílica gel e alumina (COONEY, 1999; MOREIRA, 2008).

A Tabela 5 elenca as vantagens e desvantagens de cada método apresentado até aqui.

Tabela 5 - Vantagens e desvantagens dos métodos tradicionais de remoção de metais pesados.

Método	Desvantagem	Vantagem
Precipitação	Para concentrações altas Separação difícil Não muito efetiva Produz lamas	Simple Baixo custo
Osmose reversa	Altas pressões Custo elevado	Efluente puro (para reciclagem)
Eletrodialise	Para concentrações altas Custo elevado	Possibilita a recuperação dos metais
Troca iônica	Sensível à presença de partículas Resinas de custo elevado	Efetivo Possível recuperação do metal
Adsorção	Não efetivo para alguns metais	Adsorventes convencionais (carvão)

Fonte: Adaptado e modificado de VOLESKY, 2001; ZOUBOULIS et al., 2004.

Verificando-se as desvantagens dos métodos convencionais apresentados anteriormente a adsorção surge como uma alternativa para o tratamento de águas residuárias contendo metais pesados. Normalmente este processo acontece em uma coluna empacotada com carvão ativo. Entretanto, este adsorvente, na maioria das vezes, tem um alto custo. Todavia, quando empregado com materiais de origem natural como, por exemplo, o bagaço de cana de açúcar, como subproduto da agroindústria, diminui o custo consideravelmente do processo, visto que é um material abundante e necessidade de pouco processamento (BORBA, 2006; ASSIS, 2012). A adsorção com carvão ativado obtido a partir do bagaço de cana de açúcar modificado quimicamente é um dos focos deste trabalho.

3.5. Adsorção

O processo de adsorção envolve uma fase sólida (adsorvente) e uma fase líquida (solvente) que contém as espécies dissolvidas que serão adsorvidas (adsorvato), devido à grande afinidade do adsorvente pelas espécies do adsorvato. O adsorvato é atraído pelo sítio ativo do material e capturado por diferentes mecanismos até atingir o equilíbrio (COONEY, 1999; MOREIRA, 2008).

A adsorção de metais pesados é afetada por diferentes fatores operacionais tais como: pH, força iônica, concentração de biomassa, temperatura, tamanho de partícula e presença de outros íons na solução (COONEY, 1999; BASCI et al., 2004; MOREIRA, 2008). A adsorção se destingue da absorção em que, a absorção implica no acúmulo da substância absorvida em todo o volume do adsorvente enquanto que a adsorção o fenômeno ocorre na superfície do adsorvente (PINO, 2005).

O fenômeno de adsorção é termodinamicamente explicado pela existência de forças de atração perpendiculares ao plano da superfície da fase sólida, que dessa forma passa a apresentar insaturação (SUITS, 1961; CASTELLAN, 1978). Depende das características físicas e/ou químicas do adsorvente, bem como do processo de transporte de massa (MOHANTY et al., 2006; GUSMÃO, 2011).

O mecanismo de adsorção é descrito em três etapas consecutivas (MCKAY, 1996; CRINI, 2005; SOUSA, 2007):

- Transferência de massa através de uma camada ou “filme” líquido estagnado ao redor da partícula adsorvente;
- Transferência de massa dentro da estrutura interna do sólido poroso até os sítios de adsorção;
- Ocorrência da adsorção nos sítios. A transferência de massa ocorre nos instantes iniciais e a difusão pode ocorrer muitas horas depois, dependendo da estrutura interna do adsorvente.

3.5.1. Tipos de Adsorção

Dependendo da força das ligações entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o material sólido adsorvedor, pode-se diferenciar dois tipos principais de adsorção: a adsorção física e a adsorção química.

Adsorção física ou fisissorção: tem caráter reversível, pois nela não ocorre alteração da natureza das espécies envolvidas tendo caráter não específico. Ocorre entre a superfície sólida e as moléculas do adsorvato, onde as interações que se tem entre o adsorvente e o adsorvato são de tipo Van der Waals, as quais são ligações fracas e o processo pode ser reversível (KARNITZ, 2007; ASSIS, 2012). As moléculas são atraídas para todos os pontos da superfície e não se limita apenas a uma camada. O equilíbrio PE alcançado em menor tempo que na adsorção química (CIOLA, 1981).

Adsorção química, ou quimissorção: as moléculas ou átomos se unem à

superfície do adsorvente por ligações químicas. As interações entre adsorvente e adsorvato são ligações químicas fortes (ligações iônicas ou covalentes polar). Neste tipo, ligações químicas são rompidas e formadas por um processo irreversível. As moléculas não são atraídas para todos os pontos da superfície e dirigem-se para os centros ativos. Geralmente envolvem a primeira camada. Este tipo de adsorção é específico e depende da natureza das espécies envolvidas para que o processo de adsorção ocorra ou não (CIOLA, 1981; KARNITZ, 2007; ASSIS, 2012).

Na Tabela 6 são apresentadas as principais diferenças entre a adsorção química e a adsorção física (SOARES, 1996).

Tabela 6 - Comparação entre adsorção física e química.

Adsorção Física	Adsorção Química
Forças de Van der Waals	Ligações químicas
Calor de adsorção inferior a 20 kJ/mol	Calor de adsorção superior a 20 kJ/ mol
A espécie adsorvida conserva sua natureza	A espécie adsorvida sofre uma transformação dando origem a uma espécie diferente
A quantidade adsorvida depende mais do adsorvato do que do adsorvente	A quantidade adsorvida depende tanto do adsorvato como do adsorvente
Especificamente baixa	Especificidade elevada
Adsorção apreciável somente abaixo do ponto de ebulição do adsorvato	Pode ocorrer também a temperaturas elevadas
Energia de ativação baixa	Energia de ativação pode ser elevada
Adsorção possível em multicamadas	Adsorção no máximo em monocamadas
Fácil dessorção	A dessorção pode ser difícil ou pode ser acompanhada de transformações químicas.

Fonte: (SOARES, 1996).

Um adsorvente ideal para o controle de poluição das águas não deve ter apenas uma grande capacidade de adsorção, mas também uma taxa de absorção rápida (CRINI e BADOT, 2008). Por isso, a taxa de adsorção é outro fator importante, uma vez que fornece a taxa de velocidade da adsorção e também informações sobre os fatores que afetam a taxa da adsorção.

3.5.2. Fatores que influenciam na Adsorção

Os principais fatores que afetam a capacidade de adsorção e sua cinética são:

- Velocidade de agitação: melhores resultados são obtidos quando se tem uma dispersão de partículas homogêneas porque diminui a espessura da camada limite e aumenta a taxa de transferência de massa.
- Relação sólido-líquido: quanto mais alta a relação sólido-líquido melhor a taxa de adsorção.
- Tamanho das partículas: quanto menor o tamanho das partículas maior é a superfície de contato e melhor a taxa de adsorção.
- Concentração inicial: a taxa de adsorção é proporcional à concentração inicial usada porque modifica o coeficiente de difusão.
- Ionização: é geralmente adversa a adsorção por sólidos hidrofóbicos, materiais altamente ionizados são pobremente adsorvidos. Uma mudança na ionização pode afetar drasticamente a adsorção. Baixos valores de pH favorecem a adsorção de ácidos orgânicos enquanto que altos valores de pH favorecem a adsorção de bases orgânicas. O valor ótimo do pH deve ser determinado para cada resíduo.
- Natureza do adsorvente: a estrutura molecular do adsorvente tem grande influência no grau de adsorção em função do tipo e posição do grupo funcional.
- Solubilidade: grupos polares geralmente diminui a adsorção de soluções aquosas pela alta afinidade com água.
- Área de superfície: quanto maior a área superficial disponível para a adsorção maior será a quantidade de metal adsorvida.
- Temperatura: a adsorção geralmente é exotérmica. Na maioria dos sistemas um aumento da temperatura implica uma diminuição na quantidade adsorvida. A dessorção pode ser realizada com um aumento de temperatura ou ainda pode-se dizer que temperaturas altas geralmente diminuem ou retardam o processo de adsorção.
- Distribuição da matéria mineral e presença de grupos polares na superfície do sólido poroso são fatores que interferem no grau de adsorção (MELLAH & CHEGROUCHE, 1997).

A finalidade para uso industrial de adsorventes geralmente é separar e/ou purificar uma determinada espécie química, mas também encontram aplicação em processos de pré-concentração. A maioria dos adsorventes são materiais altamente porosos e a adsorção ocorre primeiramente nas paredes dos poros ou nos sítios

específicos dentro da partícula. A retenção seletiva ocorre devido a diferenças no peso molecular, forma, ou polaridade do cátion metálico a ser removido (PEREIRA, 2008; ASSIS, 2012).

As biomassas residuais podem ser acumuladores de metais muito eficientes e de baixo custo. Portanto, as tecnologias baseadas na utilização deste tipo de material oferecem uma boa alternativa frente às tecnologias convencionais de recuperação de metais (Tabela 7).

Tabela 7 - Uso de algumas biomassas de íons metálicos em soluções aquosas.

Biomassa	Metal	Referência
Casca de arroz	Ni, Zn, Cd, Mn, Co, Cu, Hg, Pb, Cr (III)	KRISHNANI et al., 2008
Bagaço do pendúculo de caju	Pb, Cu, Ni, Cd e Zn	MOREIRA et al., 2007a MOREIRA et al., 2007b
Pó da casca de coco verde tratada	Pb, Ni, Cd, Zn e Cu	SOUSA et al., 2007 SOUSA et al., 2006
Caroço de azeitona	Pb, Ni, Cu e Cd	FIOL et al., 2006
Casca de mandioca	Cd, Cu e Zn	HORSFALL Jr. et al., 2006
Casca de caranguejo	Cu, Co	VJAYARAGHAVAN et al., 2006
Resíduo de cenoura	Cu, Zn e Cr	NASERNEJAD et al., 2005
Madeira de Papaya	Cu, Cd	SAEED et al., 2005
Serragem	Cu	SHUKLA et al., 2005
Pó do bagaço de cana-de-açúcar	Zn, Cu e Ni	SOUSA et al., 2005
Casca de amendoin	Cd	JOHNSON et al., 2002
Bagaço de cana	Ni	RAO et al., 2002
Casca de nozes	Cd	ORHAN e BUYUGUNGOR, 1993

Fonte: MOREIRA, 2008.

Em 2010, a Política Nacional de Resíduos Sólidos lançou o Decreto 7.404 que incentiva o reaproveitamento de resíduos agrícolas, colaborando diretamente para que este setor se torne mais sustentável. Dessa forma, comumente esses resíduos são utilizados como matéria prima para a fabricação do carvão ativado, por serem matérias ricas em carbono (HAYASHI et al., 2000; SOARES, 2014).

3.5.3. Bagaço de cana de açúcar

O Brasil apresenta um grande potencial agrícola, produzindo um volume muito grande de resíduos que, na maioria das vezes, são simplesmente descartados, fato que também pode gerar um desequilíbrio ambiental. Nesse contexto a utilização de rejeitos agrícolas como suporte para adsorção de poluentes de efluentes, aliando-se a necessidade de reduzir custos dos adsorventes para remoção de poluentes dos efluentes industriais, constitui-se uma união bastante vantajosa, para o nosso país, tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental (ROYER et al., 2009; GUSMÃO, 2011).

O bagaço de cana é o resíduo da cana após a moagem. É um material fibroso obtido após a extração nas moendas. É um material renovável e biodegradável que contém moléculas ricas em grupos hidroxilas que podem sofrer um grande número de modificações químicas para a produção de novos materiais, e sua reutilização pode minimizar problemas relacionados a seu acúmulo (GUSMÃO, 2011).

Ao sair da moenda, o bagaço tem aproximadamente 30% da massa da cana e uma unidade em torno de 50%. Este resíduo representa uma fonte abundante, barata e disponível de biomassa lignínica celulósica renovável. Quimicamente, é composto por volta de 50% de celulose, 27% de hemicelulose e 23% de lignina. Mas a composição pode variar de acordo com diversos fatores, dentre eles, o tipo de cana, o tipo de solo, as técnicas de colheita e até o manuseio (GURGEL et al., 2009; PEREIRA et al., 2009; GUSMÃO, 2011). Na Tabela 8 observa-se a composição média do bagaço de cana de açúcar (SILVA et al., 2007).

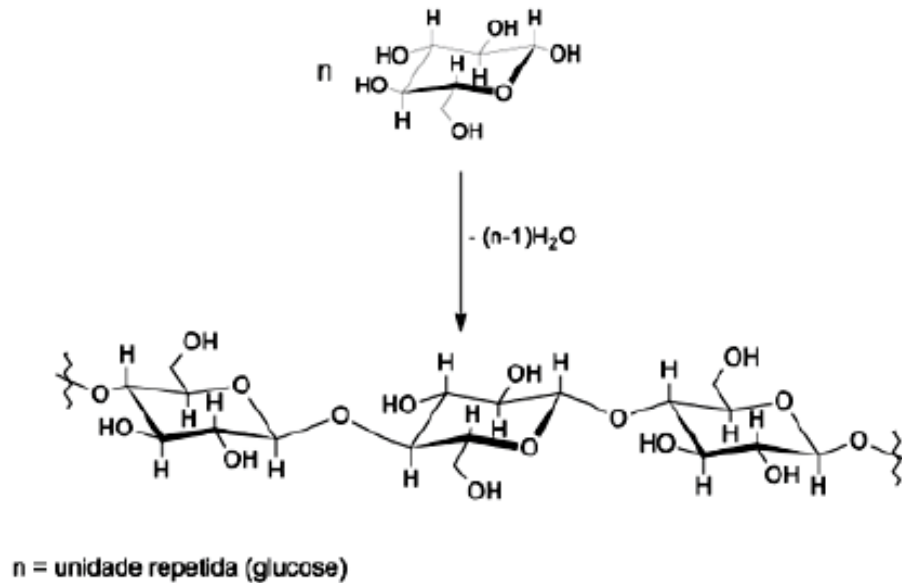
Tabela 8 - Composição média do bagaço de cana de açúcar.

Composição química média	
Carbono	39,7-40%
Oxigênio	40-46%
Hidrogênio	5,5-7,4%
Nitrogênio e cinzas	0-0,3%
Propriedades físico-químicas	
Umidade	50%
Fibra	46%
Briax	2%
Impurezas minerais	2%
Composição média da fibra do bagaço de cana-de-açúcar	
Celulose	26,6-54,3%
Hemicelulose	14,3-24,4%
Lignina	22,7-29,7%

Fonte: (SILVA et al., 2007).

A celulose, descoberta por Payen em 1938, é um polissacarídeo linear de alto peso molecular constituído de um único tipo de monossacarídeo e é o principal componente da parede celular da fibra. Em 1930 foi comprovado que a celulose era um polímero linear de moléculas de D-glicose ligadas, onde a molécula seguinte foi girada aproximadamente 180°, resultando no monômero da celulose, a celobiose (Figura 1).

Figura 1 - Formação da cadeia de celulose pela união de unidades Beta-D-glucose.

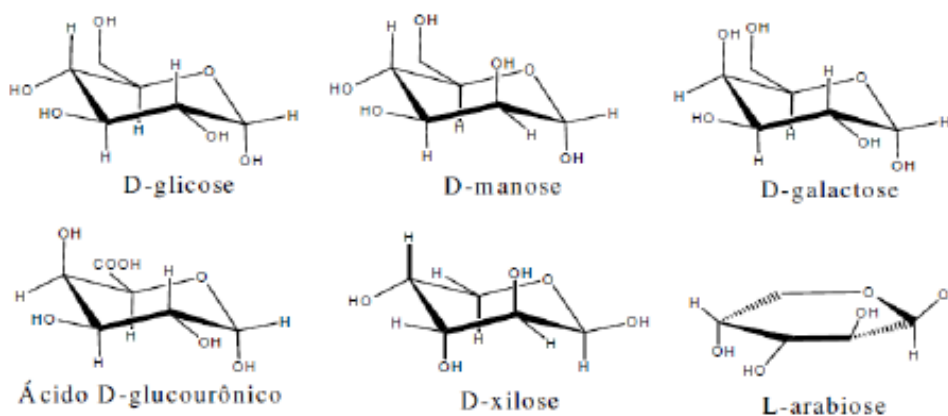


Fonte: (GUSMÃO, 2011).

Algumas propriedades da celulose, tais como sua hidrofiliçidade, quiralidade, degradabilidade estão relacionadas com sua estrutura molecular. Os grupos hidroxila (primária e secundária) são abundantes na cadeia polimérica da celulose, conferem alta variabilidade química devido a sua reatividade, formam ligações de hidrogênio intramolecular e intermolecular que promovem um arranjo cristalino altamente regular das cadeias. As microfibrilas são feixes de moléculas de celulose agregadas que em conjunto formam as fibras celulósicas, que conferem à estrutura uma alta resistência à tração e a torna insolúvel na maioria dos solventes (PEREIRA, 2008; GUSMÃO, 2011).

Hemicelulose, ou poliose, é uma mistura de polímeros polissacarídeos, amorfos e de baixo peso molecular. Os principais constituintes da poliose são as hexoses D-manose, D-galactose, D-glicose e as pentoses D-xilose e L-arabionose (Figura 2). O teor e proporção destes monossacarídeos variam de acordo com a espécie e conferem diferentes características. A hemicelulose é o componente responsável pela biodegradação, absorção de umidade e degradação térmica da fibra vegetal (KARNITZ, 2007; GUSMÃO, 2011).

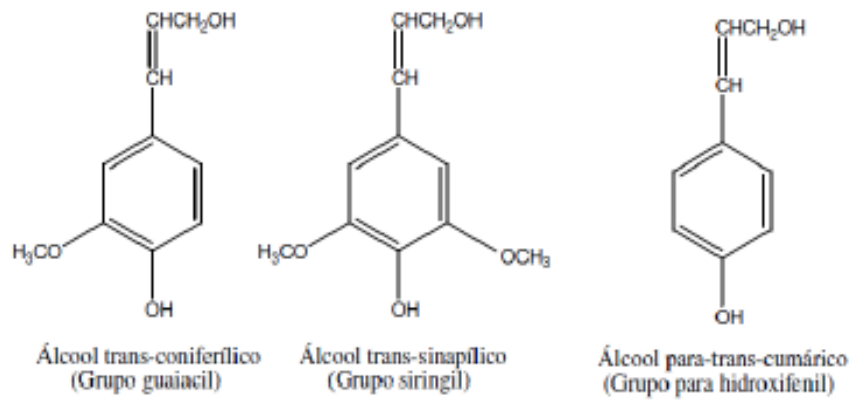
Figura 2 - Estrutura dos principais componentes da poliose.



Fonte: (GUSMÃO, 2011).

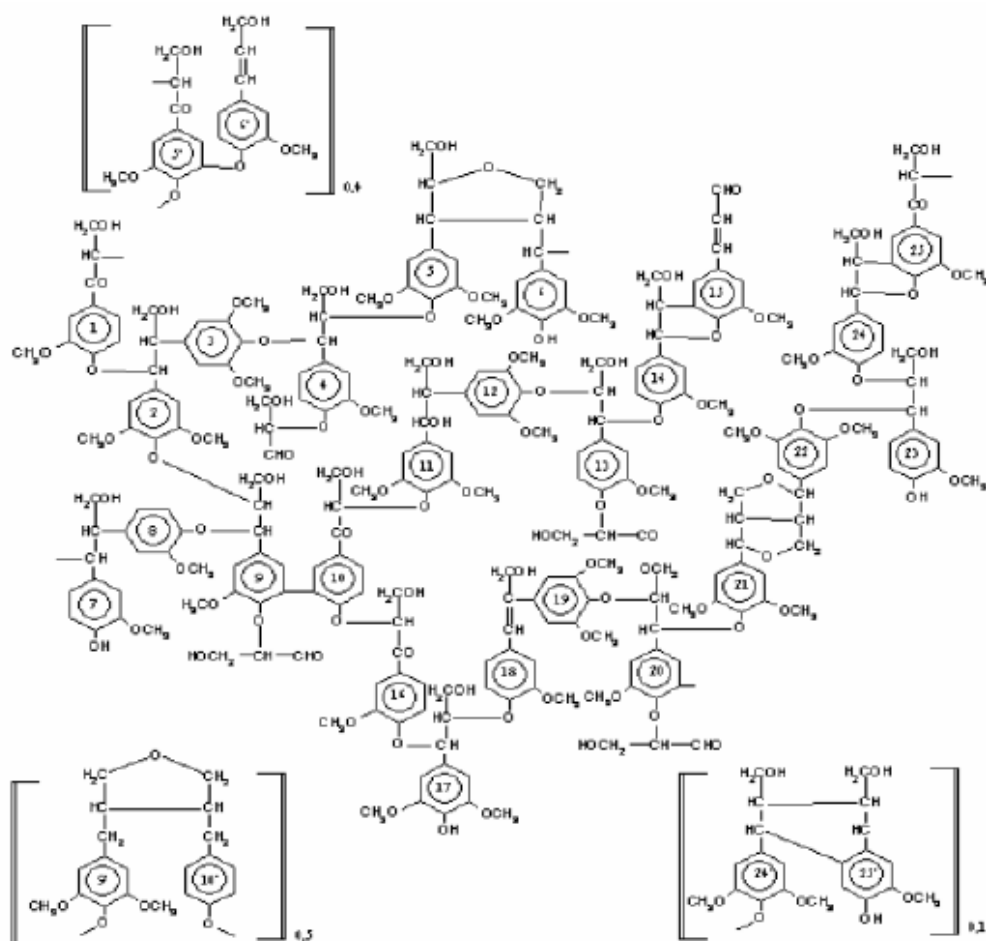
A lignina é um polímero tridimensional, e é o segundo maior componente da matéria vegetal com a função de proporcionar rigidez e resistência. O peso molecular das ligninas naturais são supostamente muito alto, mas é impossível determinar com exatidão devido à inevitável degradação que ocorre quando a lignina é separada da celulose (KARNITZ, 2001). A lignina é uma substância química definida, mas sim uma classe de compostos correlatos, que apresenta uma grande variação na composição química e nas propriedades. É formada através da polimerização de três precursores primários, que são os alcoóis transconiferílico, álcool trans-simpílico e trans-p-cumárico (Figura 3). De acordo com os núcleos aromáticos primários presentes, a lignina pode ser dividida em dois tipos: as guaiacilas, que estão presentes nas chamadas madeiras moles (gimnospermas ou coníferas), e as guaiacila-sirigila, encontradas nas madeiras duras (angiospermas ou filhosas e dicotiledôneas) e nas gramíneas (monocotiledôneas e angiospermas). A Figura 4 representa a estrutura esquemática da lignina proposta por Nimz em 1974 (GUSMÃO, 2011).

Figura 3 - Precursores básicos da lignina.



Fonte: (GUSMÃO, 2011).

Figura 4 - Estrutura proposta por Nimz para a lignina.



Fonte: (GUSMÃO, 2011).

3.5.4. Carvão ativado

Carvões ativados são materiais carbonáceos porosos que apresentam uma forma microcristalina, não gráfitica, que sofreram um processamento para aumentar a porosidade interna. Uma vez ativado, o carvão apresenta uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurca, em canais menores e assim sucessivamente. Esta porosidade é classificada segundo o tamanho em macro, meso e microporosidade (CLAUDINO, 2003). Todos os carvões ativados contêm micro, meso e macroporos em sua estrutura, mas a proporção relativa varia consideravelmente de acordo com o precursor e processo de fabricação utilizado (CLAUDINO, 2003). Estes materiais são adsorventes únicos e versáteis devido à alta porosidade desenvolvida, área superficial elevada e variável química superficial.

Carvão ativado é o nome comercial de um grupo de carvões que se caracterizam por ter uma estrutura porosa e uma superfície interna elevada. Na maioria dos casos se preparam por tratamento com gases oxidantes de precursores carbonizados ou por carbonização de materiais carbonosos misturados com produtos químicos desidratantes nas condições adequadas para desenvolver porosidade.

A preparação do carvão ativado pode ser feita de materiais naturais carbonáceos tais como a madeira, carvão mineral, casca de nozes, bagaço de cana de açúcar por processos térmicos envolvendo desidratação e carbonização, seguido por aplicação por vapor quente (CLAUDINO, 2003).

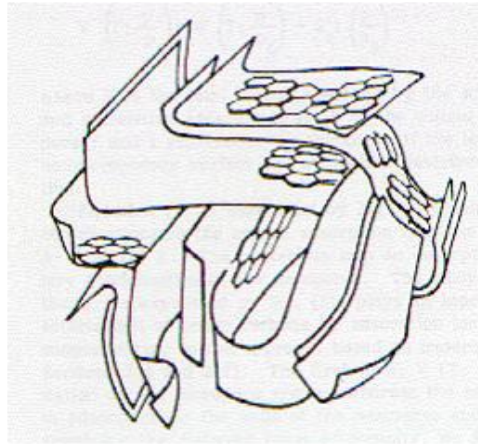
Carvões ativados são usados para adsorção em fase gasosa ou líquida devido a ter uma área superficial interna o qual é o resultado do processo de ativação.

Os carvões ativados, granulares ou na forma de pó, têm sido largamente usados como adsorventes nas plantas de tratamento de água para remover gosto e odor. O carvão ativado granular se considera como o melhor adsorvente para a eliminação de compostos tais como os subprodutos derivados da desinfecção, geralmente clorados, que incluem os trihalometanos e outros compostos clorados, compostos aromáticos e poliaromáticos, pesticidas, herbicidas, detergentes e matéria orgânica natural que é a causadora da cor, odor e sabor de muitas das águas naturais.

3.5.4.1 Estrutura do carvão ativado

A maioria dos autores define que a estrutura de um carvão ativado pode ser representada como lâminas de anéis aromáticos, com espaços entre as mesmas, que são poros formados durante o processo de produção. Possuem pequena quantidade de heteroátomos ligados aos átomos de carbono, como hidrogênio, oxigênio, enxofre e nitrogênio, bem como vários outros compostos, originados dos materiais utilizados em sua produção ou gerados em sua manufatura (CLAUDINO, 2003; apud PEREIRA, 2010). A estrutura do carvão ativado pode ser representada pela Figura 5.

Figura 5 - Representação da estrutura porosa do carvão ativado.



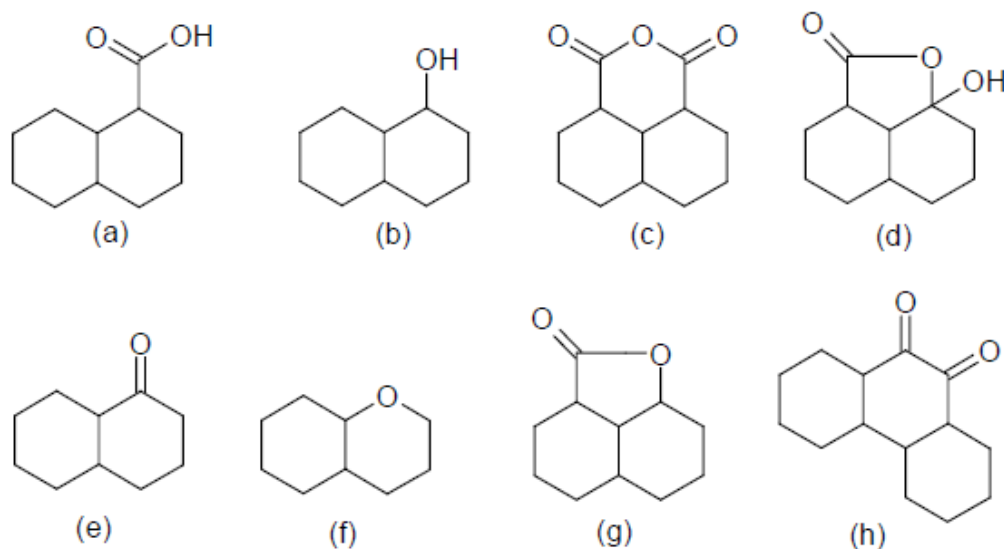
Fonte: SANTOS, 2012.

O oxigênio é o principal átomo que aparece na rede de carbono, aparecendo principalmente como grupos funcionais carbonila, hidroxila e enóis. Estes grupos influenciam nas propriedades de adsorção do material e também na reatividade. Dessa forma, o carvão ativo pode ser modificado através de tratamento térmico, oxidação e impregnação com vários compostos inorgânicos (PANIZZA et al., 2000).

A representação de possíveis grupos funcionais orgânicos na superfície do carvão ativo pode ser observada na Figura 6.

O carvão ativado representa em sua estrutura átomos de carbono com valência insaturada e, ademais, grupos funcionais (principalmente de oxigênio e nitrogênio) e componentes inorgânicos, todos eles com um importante papel nos processos de adsorção.

Figura 6 - Estrutura de possíveis oxigenados ácidos superficiais formados na superfície do carvão ativado: (a) grupos carboxílicos; (b) grupos fenólicos; (c) anidridos e carboxílicos; (d) lactonas; (e) grupos carbonílicos; (f) grupos éteres; (g) grupos lactônios; (h) grupos lactônios.



Fonte: (LAHAYE, 1998 apud HOLTZ, 2008).

3.5.4.2 Preparo do carvão ativado

Para obter o carvão ativado, a biomassa deve passar, primeiramente, pelo processo de conversão termoquímica, gerando o carvão comum, e em seguida sofrer ativação.

Existem basicamente quatro métodos de conversão termoquímica da biomassa: a pirólise, a liquefação, gaseificação e a combustão. Cada um desses processos conduz a um conjunto de produtos, e utilizam diferentes configurações de equipamentos, operando de modo particular. Os processos de pirólise e liquefação da biomassa são os que proporcionam produtos em forma líquida diretamente. A gaseificação, a pirólise e a carbonização, esta última conhecida como pirólise lenta, podem ser consideradas variações de um mesmo processo (ROCHA et al., 2004).

Na produção do carvão muitos elementos são removidos pela decomposição pirolítica e o produto formado estará com o enchimento parcial dos poros livres da matriz com resíduos de substâncias betuminosas e alcatrões, entre outros, que são gerados durante esse processo de pirólise.

Essa primeira etapa gera o carvão comum que é predominantemente macroporoso, originando um material carbonoso cujo volume poroso não é tão

significativo e, conseqüentemente, apresenta menor área superficial, sendo inapropriado como material de adsorção.

Em uma segunda etapa, a ativação, o material é submetido a reações secundárias, visando ao aumento da área superficial. O processo de ativação será, então, responsável pelo aumento do diâmetro dos poros menores e sua desobstrução e criação de novos poros nos materiais (RODRIGUEZ-REINOSO & MOLINA-SABIO, 1998).

Nossa técnica os resíduos do interior dos poros são removidos e há produção de meso e microporos, dando a característica de estrutura altamente porosa.

A ativação pode ser realizada pelo uso de um gás inerte através do material carbonoso, reações químicas ou solventes apropriados, proporcionando a desobstrução dos poros existentes e a formação de microporos, resultando em uma estrutura com grande área superficial (SCHETTINO, 2004). Dentre as formas de ativação tem-se a ativação física e a ativação química.

A composição da biomassa apresenta um papel importante na distribuição dos produtos de pirólise. Cada material exibe uma característica particular quando é pirolisado devido à proporção dos componentes que o constituem. É um processo de conversão térmica que implica na ruptura de ligações carbobo-carbono e na formação de ligações carbono-oxigênio. Mais apropriadamente a pirólise é um processo de oxidação-redução na qual uma parte da biomassa é reduzida a carbono, enquanto a outra parte é oxidada e hidrolisada, dando origem a fenóis, carboidratos, alcoóis, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos (SOARES, 2014).

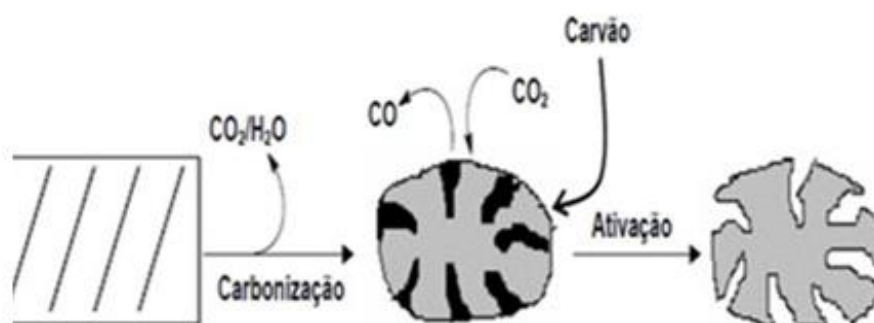
Quando a biomassa lignocelulósica é levada ao tratamento térmico de pirólise, esta sofre degradação gerando, de forma geral, bioóleo, gases não combustíveis e carvão, porém os componentes e o rendimento de cada fração dependem não só da tecnologia utilizada, mas também da composição do material precursor (SOARES, 2014).

A ativação física é utilizada para melhorar a razão entre espaços e a matriz sólidas, ou seja, aumentar a porosidade. Nesse processo, também chamado de gaseificação, o precursor desenvolve uma estrutura porosa, aumentando sua área superficial, pela ação de um tratamento térmico a uma temperatura que pode variar na faixa de 700° à 1000 °C sob o uso de um gás oxidante apropriado, vapor de água, CO₂ ou ar atmosférico, usados individualmente ou combinados (BANSAL *et al.*, 1988).

Baseia-se no fato de que átomos presentes na estrutura podem ser mais reativos com alguns gases do que a própria matriz carbonosa e devido a isso é possível que

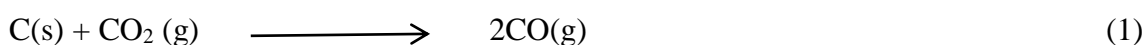
sejam retirados, de forma seletiva, do interior destes espaços e alguns mais que estejam fracamente ligados à matriz. Um esquema, na Figura 7, pode ser observado para um carvão sendo ativado com gás CO₂.

Figura 7 - Ilustração do processo de carbonização e ativação física do precursor.



Fonte: (SANTOS, 2012).

A reação envolvida na ativação térmica utilizando-se gás carbônico é basicamente a apresentada na Equação (1).



A ativação química pode ocorrer de duas maneiras, impregnação do ativante diretamente sob o material precursor, ou impregnação sob a matéria carbonácea já pirolisada (carvão).

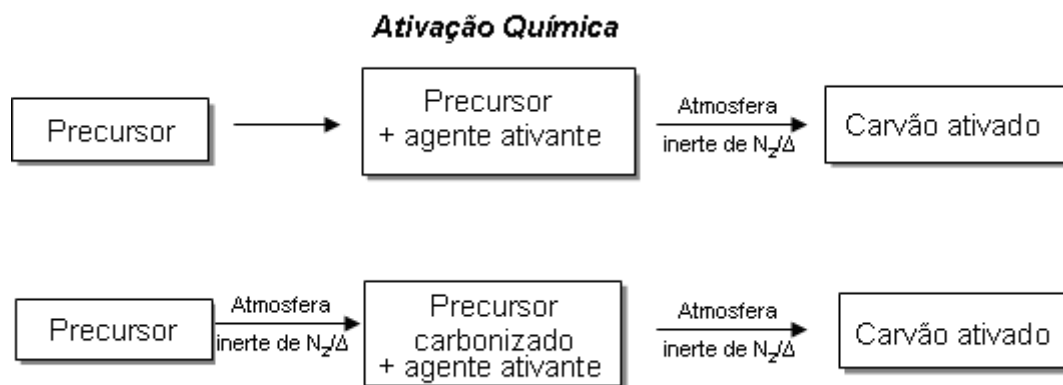
Na literatura é mais comum encontrar a ativação química sendo realizada diretamente no material precursor cru, porém os agentes químicos são os mesmos utilizados para ambos os processos, mudando somente a ordem durante a produção (SOARES, 2014).

Os agentes ativantes mais comumente empregados são: KOH, K₂CO₃, NaOH, Na₂CO₃ e MgCl₂, H₃PO₄, AlCl₃ e ZnCl₂. Todos são agentes desidratantes e influenciam a pirólise do precursor, inibem a liberação da matéria orgânica volátil através da aromatização e maior fixação do carbono, retardando a queima do material e aumentando o rendimento do produto final (AHMADPOUR et al., 1996).

Os agentes químicos remanescentes são removidos do carvão por lavagem com ácido ou água (YANG, 2003).

O esquema da Figura 8 mostra dois processos de ativação química.

Figura 8 - Ativação química por duas diferentes vias.



Fonte: (SOARES, 2014).

3.5.5. Modelos Cinéticos

A adsorção em suportes sólidos pode ser definida como o acúmulo de um determinado elemento ou substância na interface entre a superfície sólida e a solução adjacente. A substância que é adsorvida é denominada de adsorvato e o material sobre o qual ocorre a adsorção é o adsorvente (ATKINS, 2004).

A adsorção de um soluto é um fenômeno cuja cinética é frequentemente complexa (HAMDAOUI, 2006). O mecanismo de adsorção depende das características físicas e/ou químicas do adsorvente, bem como do processo de transporte de massa (MOHANTY et al., 2006).

3.5.5.1. Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

A equação Langergren é o exemplo mais antigo conhecido para descrever a taxa de adsorção em sistemas líquidos. O modelo assume que a taxa de variação de captação do soluto com o tempo é diretamente proporcional à diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e a quantidade adsorvida em qualquer tempo (SHAWABKEH et al., 2003). A reação de pseudo-primeira ordem está apresentada na equação 2.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2)$$

Em que k_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade da pseudo-primeira ordem, q_e (mg/g) é a quantidade de metal adsorvido no equilíbrio, q_t (mg/g) é a quantidade de metal adsorvido em um determinado tempo e t (min) é o tempo.

Integrando a equação 2, com condições iniciais de $q_t = 0$ e $t = 0$ e $q_r = q_t$ e $t = t$, obtendo-se a equação 3.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

Em que q_e e q_t são os valores da quantidade adsorvida por unidade de massa em equilíbrio e, a qualquer momento t .

Os valores de k_1 podem ser obtidos a partir da inclinação da curva linear de $\ln(q_e - q_t)$ versus t . É necessário saber o valor de q_e para o cálculo dos dados experimentais. Determinar com precisão q_e é uma tarefa difícil, porque em muitas interações adsorvato-adsorvente, a quimissorção torna-se muito lenta com o decorrer do tempo e é difícil verificar se o equilíbrio é alcançado ou não. Em tais casos, uma aproximação tem que ser feita sobre o q_e introduzindo um elemento de incerteza nos cálculos. É possível que a quantidade adsorvida mesmo depois de um longo tempo de interação (considerando como equivalente a de equilíbrio) ainda é sensivelmente menor do que a quantidade real de equilíbrio (SEM GRUPRA et al., 2011).

O valor de k_1 depende da concentração inicial do adsorvato que varia de um sistema para outro. Ele geralmente diminui com o aumento inicial concentração de adsorbato. Ao considerar a influência do pH e da temperatura sobre o valor de K_1 , a estimativa é que a taxa de adsorção não pode ser calculada apenas quando os dados de equilíbrio estão à disposição (SEM GRUPTA et al., 2011).

Além disso, na maioria dos casos a equação de primeira ordem de Langergren não se ajusta bem para toda a faixa de tempo e geralmente é aplicável apenas para os 20-30 minutos iniciais do processo de adsorção (PINO, 2005).

3.5.5.2. Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem baseia-se também na capacidade de sorção do sorvente. Ao contrário do modelo descrito em 3.3.3.1, este modelo prediz o comportamento cinético sobre toda a faixa de tempo de adsorção (PINO, 2005).

A cinética de pseudo-segunda ordem pode ser calculada a partir da equação 4.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t) \quad (4)$$

Em que k_2 (min^{-1}) é a constante de velocidade da pseudo-segunda ordem, q_e (mg/g) é a quantidade de metal adsorvida no equilíbrio, q_t (mg/g) é a quantidade de metal adsorvida em um determinado tempo e t (min) é o tempo.

Separando as variáveis de integração e integrando a equação 4 nas condições iniciais de $q_t = 0$ e $t = 0$ e $q_r = q_t$ e $t = t$, teremos a equação 5.

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} \quad (5)$$

A equação 5 é a equação integrada para uma reação de segunda ordem, podendo ser linearizada para obtenção da equação 6.

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (6)$$

Se a cinética de pseudo-segunda ordem for aplicável, um gráfico de (t/q_t) versus t deve mostrar uma relação linear e o valor da constante k_2 foi obtido a partir do coeficiente linear da reta.

O valor de k_2 muitas vezes depende das condições operacionais aplicadas, ou seja, da concentração inicial de metal, do pH, da temperatura, da agitação, etc. O modelo prevê que a razão entre o tempo e a quantidade adsorvida deve ser linear em função do tempo. Sendo assim, quanto maior for a concentração de adsorvato, mais tempo é necessário para se atingir o equilíbrio e por sua vez, menor será o valor de k_2 (SEM GRUPTA et al., 2011).

A equação de pseudo-segunda ordem também tem sido interpretada como um tipo especial de cinética de Langmuir. Nesta linha de raciocínio assume-se que a concentração de adsorvato é contante no tempo e que o número total de sítios de ligação depende da quantidade de adsorvato adsorvido em equilíbrio. Uma das vantagens da equação de pseudo-segunda ordem para estimativa de valores de q_e é a sua pequena sensibilidade à influência dos erros aleatórios experimentais (SEM GRUPTA et al., 2011).

3.5.6. Isotermas de adsorção

A adsorção de uma substância de uma fase fluida para a superfície de um sólido adsorvente, em um sistema específico, conduz a uma distribuição termodinamicamente definida desta substância entre as fases, quando o sistema alcança o equilíbrio. A maneira mais comum de apresentar esta distribuição é expressar a quantidade de adsorvato por unidade de peso do adsorvente, como uma função da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida, em uma temperatura constante.

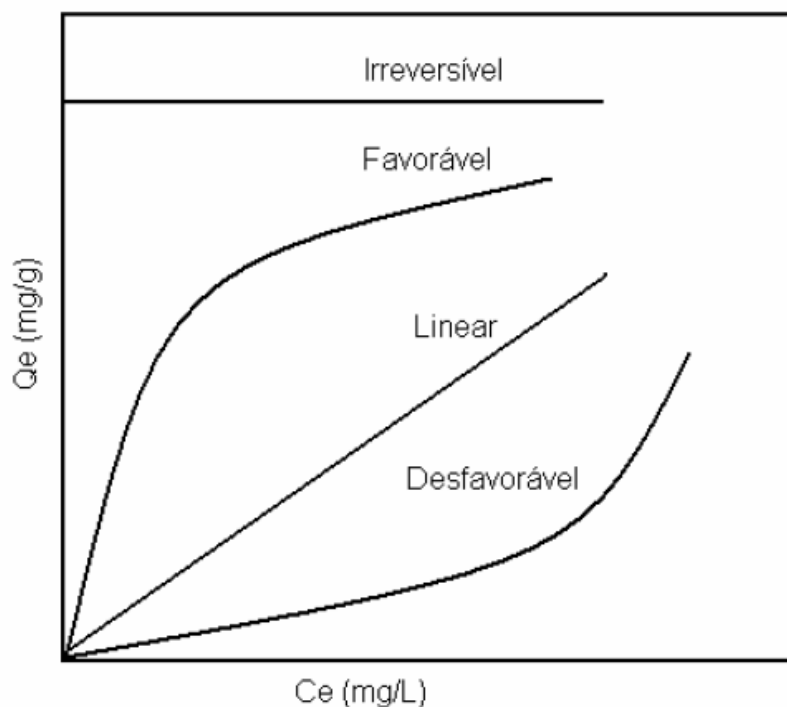
A essa curva dá-se o nome de isoterma de adsorção (RUTHVEN, 1984; SLEJKO, 1985; MCKAY, 1996; COONEY, 1999).

As isotermas de adsorção fornecem informações muito valiosas sobre o mecanismo de adsorção e sua forma. As isotermas convexas são avoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto (SOUSA, 2007).

A Figura 9 mostra o comportamento típico de algumas isotermas de adsorção, definidas como (ALVES, 2007):

- Isoterma linear: a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida;
- Isoterma favorável: a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida;
- Isoterma irreversível: a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida;
- Isoterma irreversível: a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida;
- Isoterma desfavorável: a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida.

Figura 9 - Comportamento de algumas isotermas de adsorção.



Fonte: (ALVES, 2007)

A principal variável obtida da construção das isotermas corresponde à adsorção, simbolizada pela letra “Q”, a qual expressa a quantidade de metal adsorvido por massa unitária de biomassa. O cálculo da quantidade de metal adsorvido baseia-se em um balanço de massa do sistema de sorção no qual a quantidade de soluto adsorvida no sólido deve ser igual à quantidade de soluto removida da solução (MCKAY, 1996; COONEY, 1999):

$$Q = \frac{V*(C_0 - C_{eq})}{M} \quad (7)$$

Sendo Q a capacidade de adsorção (mg/g), C_0 a concentração inicial do metal (mg/L), C_{eq} a concentração do metal no equilíbrio (mg/L), V o volume da solução no metal (L) e M a massa do adsorvente (g).

As isotermas de adsorção refletem um processo de equilíbrio, onde o metal ligado ao adsorvente se encontra num estado de equilíbrio com suas espécies iônicas que ainda estão presentes na solução. Este equilíbrio é atingido com o passar do tempo. Uma vez obtido, o sistema de adsorção permanece teoricamente em estado estável, com certa quantidade de espécies metálicas sequestradas, ligadas e imobilizadas na fase

sólida, enquanto que a outra porção do metal se encontra dissolvida na solução (COONEY, 1999; VOLESKY, 2003).

Há vários tipos de isotermas, existindo vários mecanismos e equações propostas. Dentre s modelos de isotermas mais utilizados, destacam-se os de Langmuir e Freundlich (RUTHVEN, 1984; COONEY, 1999).

Em 1916, Langmuir desenvolveu um modelo simples para tentar prever o grau de adsorção de um gás sobre uma superfície como uma função da pressão do fluido. O modelo de Langmuir considera o fenômeno de adsorção em superfície homogênea com um número fixo de posições de adsorção disponíveis na superfície, com formação de uma camada superficial monomolecular, e que as moléculas adsorvidas não sofrem interação com o meio e nem entre si (RUTHVEN, 1984; MCKAY, 1996; COONEY, 1999).

O modelo é restrito às seguintes hipóteses (RUTHVEN, 1984; MCKAY, 1996):

- Cada espécie adsorvida pode interagir unicamente com um sítio ativo na superfície.
- Não existe interação entre os íons adsorvidos.
- A adsorção é limitada a uma monocamada.
- Considera a superfície homogênea e composta por um único tipo de sítio.
- A energia de adsorção é contante e igual em qualquer ponto da superfície, e é independente da presença ou ausência de moléculas adsorvidas nas vizinhanças.

A Equação 8 geral que representa a isoterma de Langmuir é:

$$Q = \frac{Q_{max} * b * C_e}{(1 + b * C_e)} \quad (8)$$

Sendo b a constante de Langmuir relacionada com a energia de adsorção (L/mg de metal), Q a quantidade do soluto adsorvido no equilíbrio (mg de metal/g de adsorvente), $Q_{máx}$ a capacidade de máxima de adsorção na completa saturação da superfície (mg de metal/g de adsorvente) e C_e a concentração final do soluto no equilíbrio (mg/L).

A Equação 9 é frequentemente arranjada para a forma linear, para se determinar os valores de b e $Q_{máx}$ graficamente na forma:

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_{max}} + \left(\frac{1}{Q_{max}b}\right) \left(\frac{1}{C_e}\right) \quad (9)$$

A representação gráfica de C_e/Q versus C_e é uma função linear, cuja inclinação é igual a $(1/Q_{max}b)$ e a intersecção com o eixo C_e/Q é igual a $1/Q_{max}$.

Um indicativo muito usado no modelo de Langmuir corresponde ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção é o valor de R_L (fator de separação). Este poderá ser calculado utilizando-se os resultados obtidos de Q_{max} e b da equação . O valor de R_L é obtido através da Equação 10. A Tabela 9 mostra os limites de valores para R_L no processo de adsorção (NGAH et al., 2002; BABEL e KURNIAWAN, 2004; GUPTA e ALI, 2004; PERGHER et al., 2005).

$$R_L = \frac{1}{1+bC_0} \quad (10)$$

Tabela 9 - Valores limites de R_L para o comportamento do processo de adsorção.

R_L	Processo de adsorção
>1	Não favorável
1	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
0	Irreversível

Fonte: (MOREIRA, 2008).

Em 1907, o modelo de adsorção proposto por Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo com características empíricas. Este modelo empírico pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e sorção em multicamada (RUTHVEN, 1984; MCKAY, 1996; Jr.CAVALCANTE, 1998; COONEY, 1999).

O modelo considera o sólido heterogêneo, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem

diferentes energias adsorptivas. Além disso, o modelo de Freundlich não se torna linear em baixas concentrações, mas permanece côncava ao eixo da concentração (VÁSQUEZ, 2005; BRANDÃO, 2006).

A equação de Freundlich pode ser representada pela equação 11:

$$Q = PC_e^{1/n} \quad (11)$$

Sendo Q a adsorção das espécies (mg de metal/g de adsorvente), C_e a concentração final de soluto no equilíbrio (mg/L), P a constante de Freundlich relacionada à capacidade do adsorvente (L/mg metal) e $1/n$ a constante relacionada à intensidade de adsorção.

A constante P proporciona uma medida da capacidade do adsorvente e o expoente $1/n$ dá uma ideia da intensidade da adsorção.

A Equação 12 é frequentemente utilizada na forma linear, aplicando logaritmo em ambos os lados da equação tem-se:

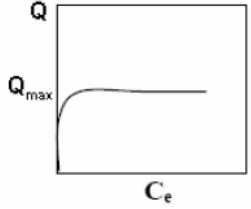
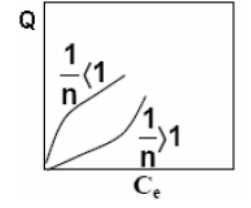
$$\log Q = \log P + \frac{1}{n} \log C_e \quad (12)$$

A representação gráfica de $\log Q$ versus $\log C_e$ é uma função linear, cuja inclinação é igual a $1/n$ e na interseção com o eixo $\log Q$ é igual ao $\log P$. Portanto, através do coeficiente angular da reta podemos calcular n e através do coeficiente linear podemos calcular o valor de P. Valores de n entre 1 e 10 indicam adsorção favorável (BRANDÃO, 2006).

Este modelo não prediz a saturação da biomassa. Seu emprego é limitado, dado que seus parâmetros não têm uma significância física direta. Emprega-se na comparação do desempenho de adsorventes (VASQUEZ, 2005).

A Figura 10, adaptado de Alves (2007), apresenta as equações e as curvas para cada modelo.

Figura 10 - Tipos, equações e curvas de isotermas de adsorção.

Tipo	Equação	Curva
Langmuir	$Q = \frac{Q_{\max} b C_e}{1 + b C_e}$	
Freundlich	$Q = P C_e^{1/n}$	

Fonte: (ALVES, 2007)

4. METODOLOGIA

4.1. Bagaço de cana de açúcar utilizado

O bagaço de cana de açúcar utilizado para a síntese do carvão ativado apresenta as seguintes características de acordo com a Tabela 10.

Tabela 10 - Composição química do bagaço de cana-de-açúcar, em termos de fibras e cinzas.

Determinação	(%) massa
Teor de humidade	9,27
Cinzas	6,63
Lignina total	15,56
Celulose	38,84
Hemicelulose	29,70

Fonte: SOARES, 2014.

Segundo Rocha, Pérez e Cortez, 2004 e Seyeet *al*, 2003, entre outros, o material precursor deve possuir alto teor de lignina para que se tenha um bom rendimento de carvão no processo de pirólise lenta. O material utilizado no presente trabalho, com 16% de lignina atende relativamente bem esse requisito. Um outro fator importante é o teor de cinzas, que deve ser o mais baixo possível. O bagaço utilizado no presente trabalho possui um ótimo valor, abaixo de 7%, atendendo bem esse quesito (SOARES, 2014).

A Tabela 11 mostra a composição química do bagaço de cana de açúcar obtidas pela Espectroscopia por Fluorescência de Raios X (SOARES, 2014).

Tabela 11 - Percentuais da composição química do bagaço de cana.

Elementos	(%)
K₂O	23,343
Fe₂O₃	22,769
SiO₂	20,649
CaO	14,468
Na₂O	4,709
SO₃	3,263
NiO	2,069
P₂O₅	2,008
BaO	1,88
MnO	1,462
Al₂O₃	1,334
V₂O₅	1,105
Cr₂O₃	0,94

Fonte: SOARES, 2014.

A análise dos resultados indica que as percentagens mais representativas foram dos óxidos K₂O (23,34%), Fe₂O₃ (22,77%) e o SiO₂ (20,65%), totalizando 77,7%. Essas quantidades podem estar relacionadas ao solo de cultivo da cana de açúcar utilizada neste trabalho (SOARES, 2014).

4.2. Síntese do carvão ativado

Para a síntese do carvão ativado foi utilizado toda a metodologia de SOARES, 2014. O bagaço de cana de açúcar foi usado para a produção de carvão ativado e para poder ser utilizado, primeiramente, passou por pré tratamento de lavagem e posterior secagem em estufa durante 72 h à 65 °C sendo então triturado em um moinho de facas até granulometria de 2mm. Após o pré-tratamento o bagaço de cana de açúcar foi submetido a uma ativação química com H₃PO₄.

4.3. Ativação com H₃PO₄

Esse procedimento consiste numa impregnação de agentes desidratantes, sobre o precursor cru, com posterior carbonização.

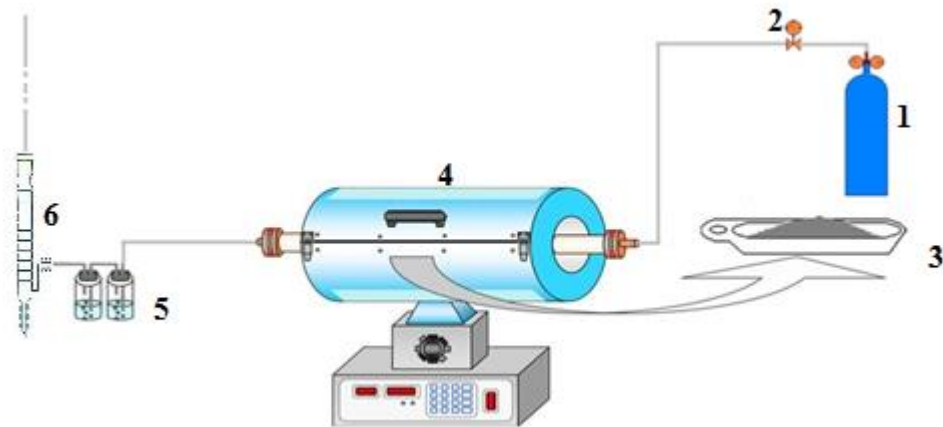
No primeiro momento o bagaço foi impregnado com uma solução de H₃PO₄ a 20% na proporção de 2, em relação Ácido/Bagaço, de acordo com a Equação 13, sendo

mantida sob agitação, em temperatura ambiente, por 2 horas.

$$\text{razão de impregnação} = \frac{\text{massa de H}_3\text{PO}_4 \text{ em solução}}{\text{massa de bagaço}} = 2 \quad (13)$$

Após esse tempo, o material foi filtrado, com ajuda de uma bomba a vácuo, e levado à secagem em estufa a 70 °C por 12 horas. Então foi submetido a tratamento térmico no reator tubular apresentado no esquema da Figura 11, da seguinte maneira: 20-30 minutos, a temperatura ambiente, sob fluxo de nitrogênio, numa vazão de 240 mL/min, para purgar a atmosfera de tratamento e, passado esse tempo, a temperatura foi elevada numa taxa de aquecimento de 10°C/min até atingir 400 °C, permanecendo nessa temperatura por 3 horas. Em seguida o material foi lavado para retirada de cinza e bioóleo que estavam obstruindo os poros.

Figura 11 - Esquema dos tratamentos térmicos. (1) Gás nitrogênio, (2) Manômetro, (3) Amostra, (4) Reator tubular horizontal, (5) borbulhador, (6) bolhômetro.



Fonte: (SOARES, 2014).

4.4. Procedimentos das lavagens

Os processos ao qual o bagaço de cana foi submetido até a obtenção do carvão ativado são, em ordem do processo em si, impregnação, carbonização, lavagem para retirada das cinzas, lavagem para retirada do bioóleo, e lavagem para desobstrução dos poros.

Os procedimentos de lavagens são descritos de forma detalhada nos itens a

seguir (SOARES, 2014).

- **Lavagem para retirada das cinzas**

O bagaço já carbonizado, o carvão, foi misturado com a solução de HCl a 20% à temperatura ambiente e mantida durante 30 min sob agitação, foi filtrado sob vácuo e lavado com água destilada quente, entre 70 à 80 °C, até obter pH próximo a neutro e então levado à estufa a 100 °C por 6 horas.

- **Lavagem para retirada do bioóleo**

O carvão seco, após lavagem para retirada das cinzas, foi misturado primeiramente com a solução de Diclorometano, à temperatura ambiente, e mantido durante 30 min sob agitação, sendo, em seguida, filtrado com ajuda de uma bomba à vácuo. Todo esse procedimento foi realizado 3 vezes. Após as lavagens com Diclorometano, o carvão foi lavado com etanol. Nesta etapa a mistura foi agitada em temperatura de 60 °C, por 30 minutos, filtrada a vácuo e o pH foi ajustado próximo ao neutro com lavagens sucessivas de água destilada. Ao término dos procedimentos de lavagem, o carvão foi seco em estufa na temperatura de 100 °C por 24 horas.

- **Lavagem para desobstrução dos poros**

O carvão ativado foi misturado com HCl a 20%, à temperatura de 60 °C, e mantida durante 30 min sob agitação. Em seguida foi filtrado sob vácuo e lavado com água destilada quente (100 °C), até obter pH próximo a neutro e então levado à estufa a 100 °C por 12 horas. Ao fim de todas essas etapas obteve-se o carvão ativado quimicamente com H₃PO₄.

4.5. Caracterização do carvão ativado

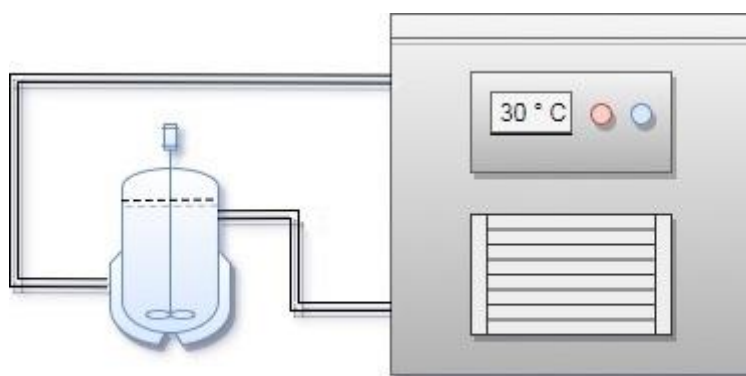
As técnicas utilizadas para caracterização do carvão foram Difractometria e Fluorescência de Raios X – DRX e FRX, para verificação da estrutura cristalina e composição química; respectivamente, Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV, para o estudo morfológico, e BET, para verificar a área específica do material preparado.

4.6. Teste de adsorção

Para os ensaios de adsorção na fase líquida foi utilizado como adsorbato o sulfato de cobre. Para os testes, 25 mg de carvão ativado foram colocados em contato com 25 mL de soluções de sulfato de cobre nas concentrações de 50 e 200 mg L⁻¹ por 24 h à temperatura de 30 °C e pH livre da solução de 4,5.

O teste foi realizado num reator de mistura perfeita acompanhado de uma jaqueta, um banho termostático para garantir a temperatura de 30 °C e um agitador magnético representado pela Figura 12. Foram retiradas um total de 5 amostras nos intervalos de 2, 4, 6, 22 e 24 horas para cada teste realizado.

Figura 12 - Esquema do experimento de adsorção com carvão ativado. A direita o reator jaquetado e a esquerda o banho termostático.



Fonte: Próprio autor, 2017.

Ao final de 24 horas, as soluções foram analisadas por meio de um equipamento de espectroscopia de absorção atômica, no laboratório do NUPEG/Departamento de Engenharia Química da UFRN, utilizando-se como branco a água, sendo possível conhecer a concentração de sulfato de cobre restante na solução. Para tanto, foram preparadas soluções aquosas diluídas de concentração de nitrato de cobre de 200 mg L⁻¹ para se obter a curva de calibração da solução para o comprimento de onda de 222,6 nm. Esse procedimento foi realizado em duplicata para um melhor resultado dos dados.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados dos ensaios de adsorção serão apresentados nesta seção, acompanhados de análise estatística de remoção do metal da solução e discussão. Além disso, serão apresentadas as análises de caracterização, bem como as considerações sobre a cinética e a isoterma das reações realizadas.

Foram realizados, no total, 2 ensaios de adsorção, sendo estes divididos em dois grupos: 1 teste para baixa concentração (50 ppm) de cobre na solução e 1 teste para altas concentrações (200 ppm) de cobre na solução. Cada ensaio foi realizado em duplicata e os valores apresentados serão valores médios.

Todos os gráficos apresentados nesta seção foram plotados com o apoio do software OriginPro – 8®.

5.1. Caracterização do carvão ativado

5.1.1. Espectrometria de Fluorescência de Raios X – FRX

A Tabela 12 mostra a composição química, dos carvão obtido e determinada pela Espectroscopia por Fluorescência de Raios X.

Tabela 12 - Percentuais da composição química pela análise de FRX para o carvão ativado.

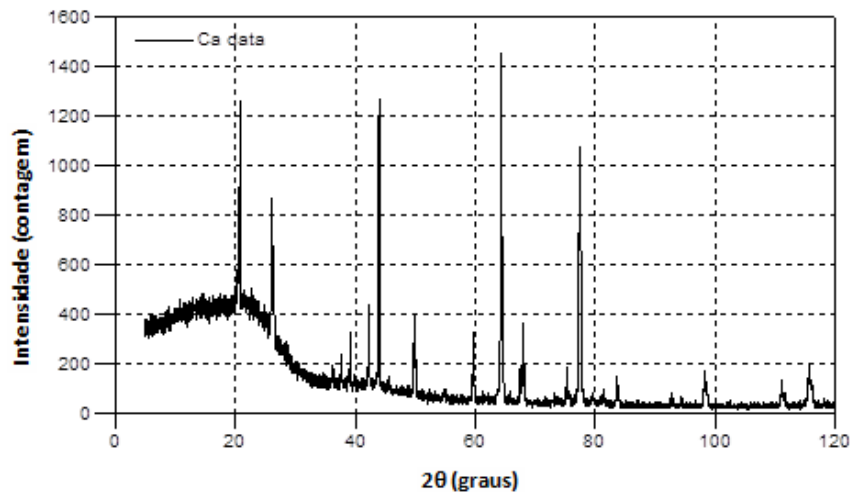
Elementos	(%) em Ca
Cl	34,492
SiO₂	32,944
CaO	9,118
Fe₂O₃	8,966
P₂O₅	5,978
SO₃	2,136
K₂O	1,999
MgO	1,212
BaO	0,784
TiO₂	0,691
MnO	0,628
Al₂O₃	0,606
Cr₂O₃	0,446

Nota-se que há uma grande quantidade de cloro presente no carvão, o que se deve ao fato de resíduos de HCl permanecerem na amostra mesmo com sucessivas lavagens com água durante o processo de lavagem para retirada das cinzas.

5.1.2. Difratomia de Raios X – DRX

Para investigar a estrutura cristalina do carvão preparado, foi realizada a análise de difração de raios X. O difratograma obtido pode ser observado na Figura 13.

Figura 13 - Difrátograma para o carvão ativado.

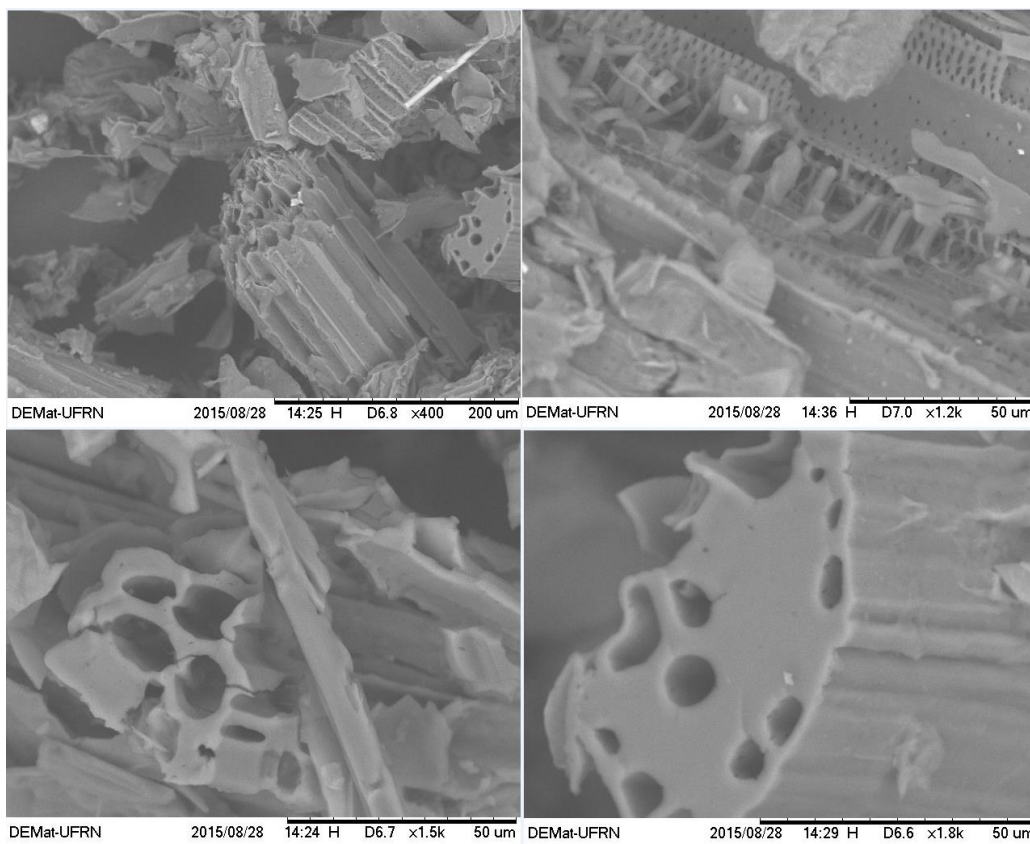


Fazendo uma análise no difratograma do carvão ativado, verifica-se uma alta quantidade de estruturas cristalinas presentes. Os picos do carvão são característicos, principalmente, carbono e silício, e também ferro e potássio.

5.1.3. Microscopia eletrônica de varredura – MEV

As micrografias obtidas por MEV foram efetuadas visando ampliar as informações de caracterização, uma alternativa para avaliar e comparar a textura dos materiais preparados. Os resultados podem ser observados na Figura 14.

Figura 14 - Microscopia eletrônica de varredura para o carvão ativado.



Na Figura 14 é possível observar maior presença de poros. O agente ativante conseguiu ampliação dos poros, o que é esperado, o que realmente daria características de elevada área específica.

5.1.4. Analisador de área superficial BET

O carvão ativado obteve uma área específica de $510,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, sendo esse resultado esperado devido a presença de microporos.

5.2. Avaliação da remoção de cobre

Uma vez que estas soluções envolvem pontos críticos como a pesagem de quantidades relativamente pequenas, bem como a utilização de um equipamento delicado, espectrofotômetro de absorção atômica, para leitura das soluções, uma curva de calibração foi preparada anteriormente a realização de cada experimento, a fim de garantir a concentração média ideal utilizada nos ensaios.

A partir da solução estoque de sulfato de cobre, preparada na concentração de 200,0 mg.L⁻¹, foram preparadas diluições adequadas, a saber, o intervalo de 50,0 mg.L⁻¹ a 175,0 mg.L⁻¹. Essas diluições foram submetidas à leitura espectrofotométrica de absorção atômica.

A Tabela 13 apresenta os dados experimentais médios obtidos, para a Curva-Padrão 01 (CP1), utilizada no Ensaio 01. Os valores obtidos a partir da equação da reta foram aplicados no Ensaio 01, a qual uma solução de sulfato de cobre de 200 mg.L⁻¹ está em contato com 25 mg de carvão ativado.

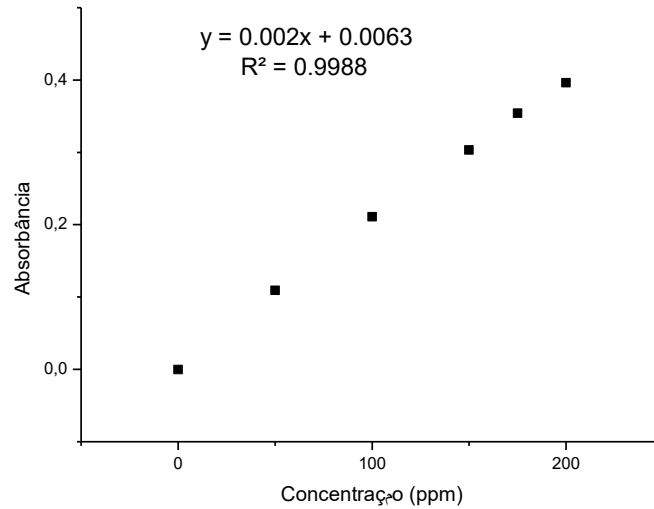
Tabela 13 - Dados experimentais médios para a CP1

Concentração (ppm)	Absorbância
0	-0,0003
50	0,1093
100	0,2108
150	0,3032
175	0,354
200	0,3961

Fonte: Próprio autor, 2017.

A partir dos dados calculados, pode-se executar a regressão linear simples, a qual estima a melhor reta que passa por todos os pontos experimentais. Dessa forma, com a equação de reta associada aos dados, calcula-se a concentração prevista para o teste de concentrações altas. Esse procedimento foi realizado novamente para baixas concentrações de cobre na solução. A Figura 15 apresenta os dados da curva de calibração.

Figura 15 - Curva padrão 01 - Concentração de Sulfato de Cobre versus Absorbância.

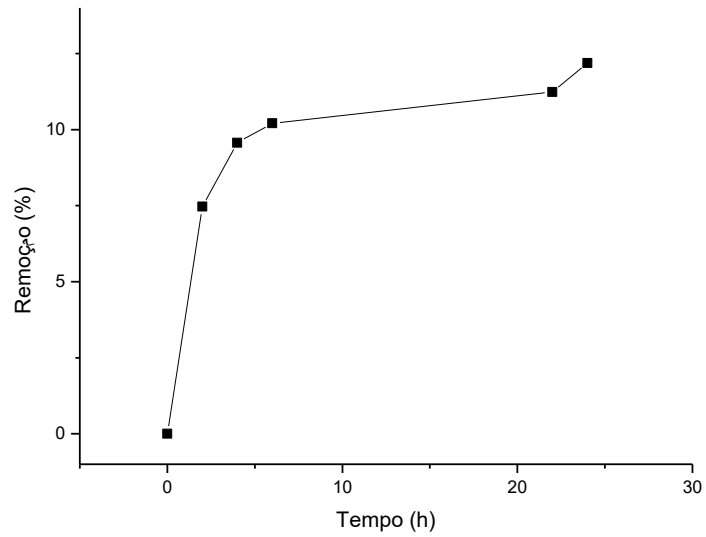


Fonte: Próprio autor, 2017.

Os dados experimentais demonstram forte ajuste linear, plotado no gráfico. Com posse desses dados, calcularam-se as concentrações iniciais e finais no ensaio e adsorção com concentrações altas.

A Figura 16 explora a porcentagem de remoção do cobre da solução de 200 ppm em contato com o carvão ativado durante as 24 horas de experimento.

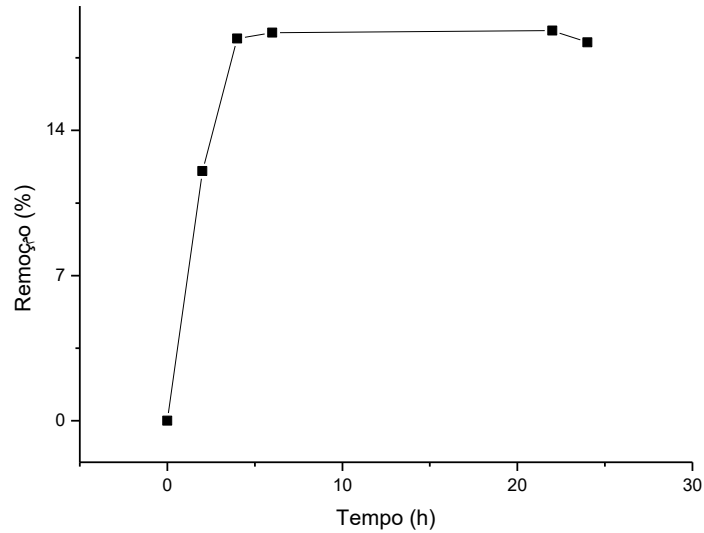
Figura 16 - Remoção de cobre (200 ppm) em função do tempo de contato com o carvão ativado.



Fonte: Próprio autor, 2017.

Os resultados foram significativos para a remoção de cobre da solução, visto que a quantidade de carvão foi relativamente baixa quando comparados com os ensaios encontrados na literatura. O tempo para atingir o equilíbrio para altas concentrações foi de 22 horas de experimento. A Figura 17 mostra o mesmo comportamento para baixas concentrações de cobre na solução.

Figura 17 - Remoção de cobre (50 ppm) em função do tempo de contato com o carvão ativado.

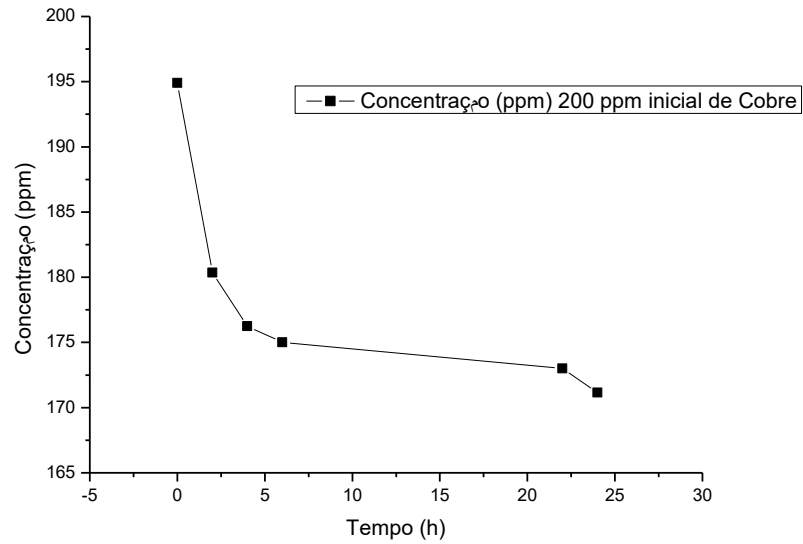


Fonte: Próprio autor, 2017.

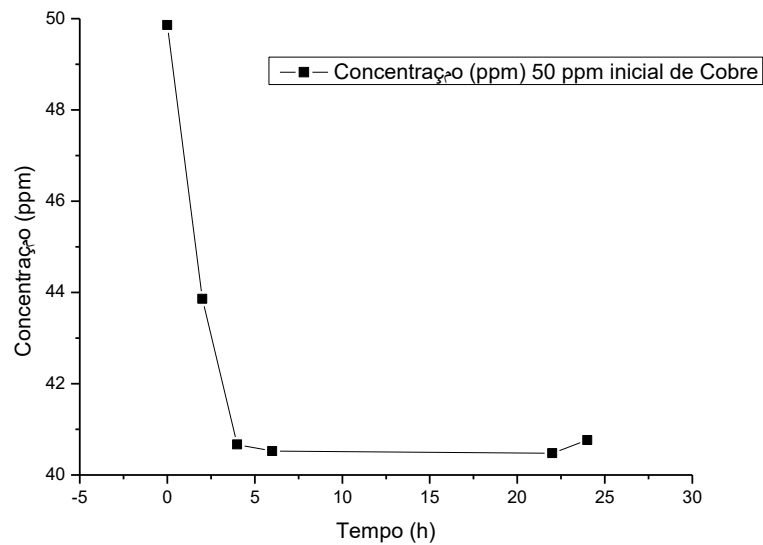
Os resultados também foram bastante significativos, porém com uma melhora em relação a concentrações altas de cobre no meio. Além disso, o tempo para atingir o equilíbrio para este ensaio foi de 6 horas, mostrando uma estagnação na remoção de cobre após esse período.

5.3. Cinética de adsorção

Com o objetivo de avaliar o tempo necessário para se alcançar o equilíbrio termodinâmico da adsorção, foram realizados testes cinéticos de adsorção em batelada. As Figura 18 e 19 apresentam os resultados cinéticos, onde se observa a diminuição da concentração, em fase aquosa, de cobre em função do tempo, para o adsorvente utilizado neste trabalho, proveniente do bagaço de cana de açúcar.

Figura 18 - Cinética de adsorção do metal cobre sobre carvão ativado.

Fonte: Próprio autor, 2017.

Figura 19 - Cinética de adsorção do metal sobre carvão ativado.

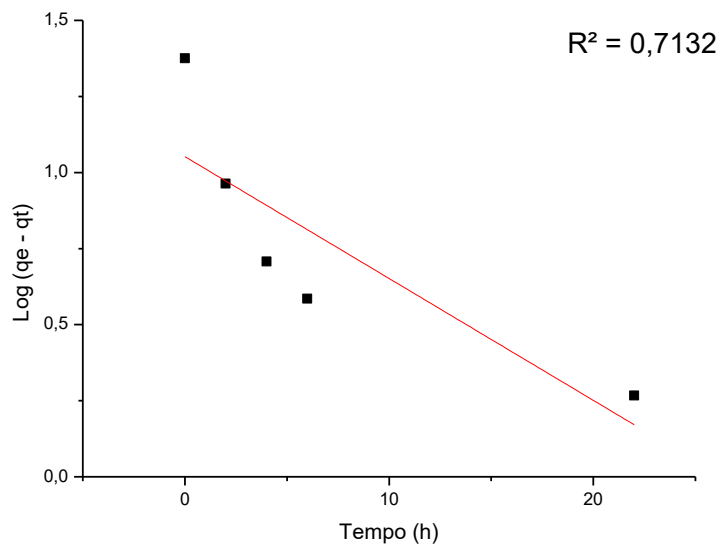
Fonte: Próprio autor, 2017.

Observa-se através das Figuras 18 e 19, que o maior percentual de adsorção ocorre num período de 6 horas e, portanto, no caso de um filtro ou tanque, um tempo de 7 horas para o contato entre a água e o adsorvente é suficiente para obter bons resultados.

5.3.1. Modelo de Pseudo – Primeira Ordem

Para analisar a cinética da adsorção do cobre aplicou-se os dados obtidos com altas e baixas concentrações de cobre para o modelo de pseudo–primeira ordem, também conhecido como modelo de Langergren. A Figura 20 apresenta a linearização deste modelo para altas concentrações de cobre.

Figura 20 - Representação gráfica do modelo de Langergren (pseudo primeira ordem) para o processo de adsorção de Cobre com altas concentrações, empregando carvão ativado.

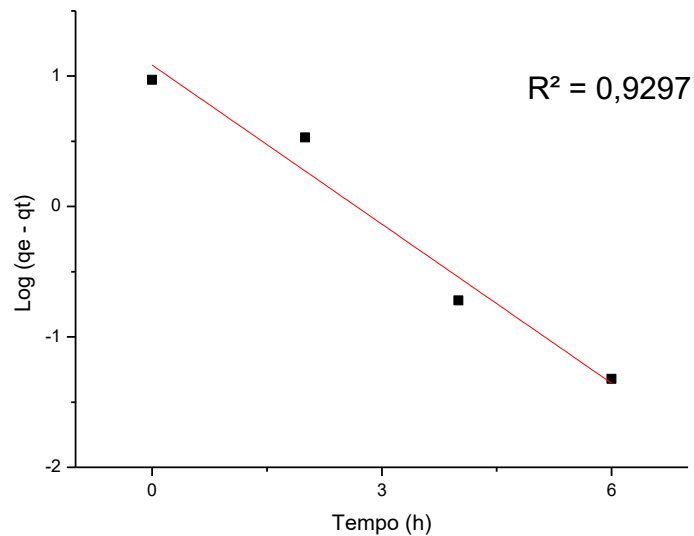


Fonte: Próprio autor, 2017.

Na Figura 20 podemos observar que o ajuste linear ($R^2 = 0,7132$) apresenta um coeficiente de correlação muito baixo e não aceitável, verificando que este ajuste não modela a reação.

A Figura 21 apresenta a linearização deste modelo para baixas concentrações de cobre.

Figura 21 - Representação gráfica do modelo de Langergren (pseudo primeira ordem) para o processo de adsorção de Cobre com baixas concentrações, empregando carvão ativado.



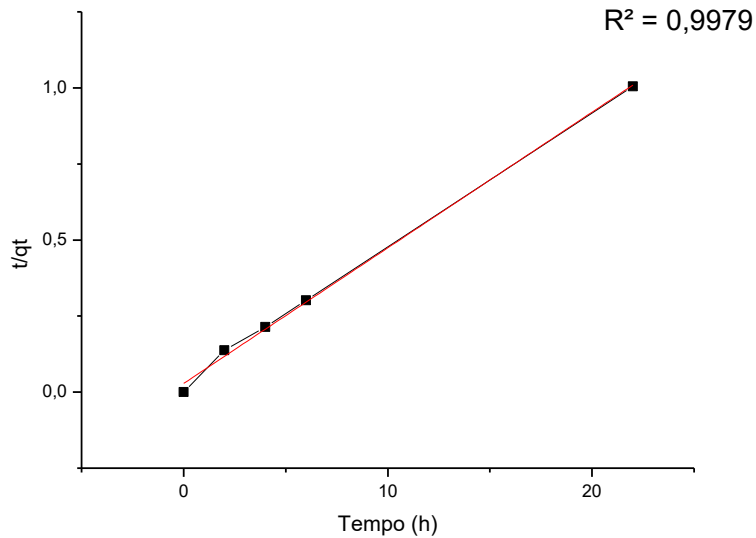
Fonte: Próprio autor, 2017.

Na Figura 21 o ajuste linear ($R^2 = 0,9297$) foi bem significativo e representativo, podendo ser representado por esse modelo.

5.3.2. Modelo de Pseudo – Segunda Ordem

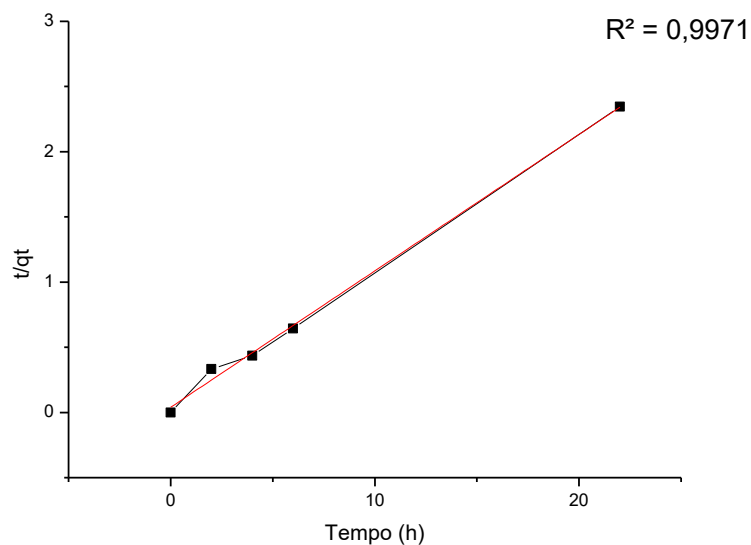
O modelo de pseudo segunda ordem também foi avaliado. As Figuras 22 e 23 representam o ajuste dos dados obtidos.

Figura 22 - Representação gráfica do modelo de pseudo segunda ordem para o processo de adsorção de Cobre em altas concentrações a partir do carvão ativado.



Fonte: Próprio autor, 2017.

Figura 23 - Representação gráfica do modelo de pseudo segunda ordem para o processo de adsorção de Cobre em baixas concentrações a partir do carvão ativado.



Fonte: Próprio autor, 2017.

Como pode ser observado nas Figuras 22 e 23, o modelo de pseudo segunda ordem testado fornece uma descrição apropriada dos dados experimentais através do tempo, já que o coeficiente de correlação que representa o quanto os dados experimentais se ajustam ao

modelo, apresenta um valor de 0,9979 para altas concentrações e 0,9971 para baixas concentrações.

Os resultados obtidos para os parâmetros de R^2 segundo os modelos de pseudo primeira ordem e de pseudo segunda ordem são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Parâmetro cinético segundo o modelo de pseudo primeira ordem e de pseudo segunda ordem.

	Pseudo Ordem R ²	Primeira Ordem	Pseudo Ordem	Segunda
Altas Concentrações	0,7132		0,9979	
Baixas Concentrações	0,9297		0,9971	

Fonte: Próprio autor, 2017.

Os coeficientes de correlação linear obtidos para o modelo de pseudo primeira ordem foi menor para ambos testes (altas e baixas concentrações) em comparação com o obtido pelo modelo de pseudo segunda ordem, portanto o processo de adsorção não corresponde ao modelo de pseudo primeira ordem.

A informação cinética encontrada tem um valor significativo para aplicações tecnológicas, já que determina alguns parâmetros para o desenho de equipamentos como a determinação do volume da coluna, a determinação do tempo de residência, etc.

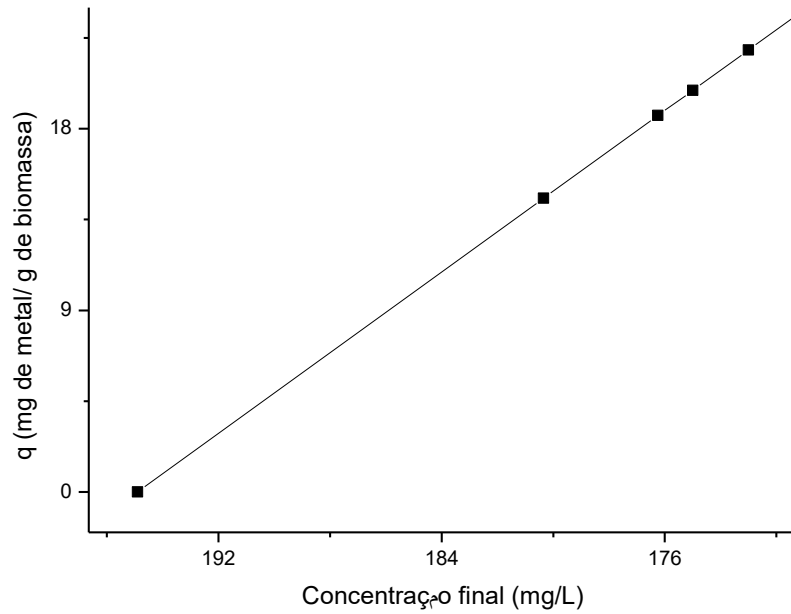
5.4. Isotermas de Adsorção

Os estudos de equilíbrio da adsorção do cobre foram processados utilizando modelos de isotermas de adsorção. Os modelos utilizados foram os de Langmuir e Freundlich que descrevem o equilíbrio estabelecido entre o íon do metal adsorvido na biomassa (q) e os íons que ficam na solução (C), a uma temperatura constante.

As isotermas são caracterizadas por alguns valores que representam as propriedades da superfície e a afinidade do adsorvente pela biomassa; sendo utilizadas para avaliar a capacidade da biomassa.

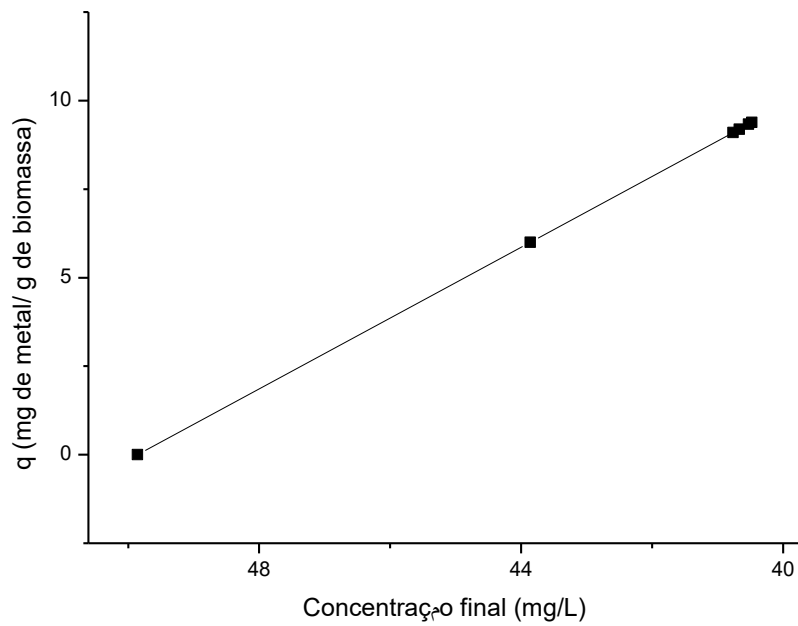
A Figura 24 e a Figura 25 apresentam as isotermas de adsorção para concentrações altas e baixas de Cobre, respectivamente.

Figura 24 - Isoterma de adsorção para o Cobre, Concentração de Cobre inicial = 200 ppm, massa de adsorvente = 25 mg, T = 30°C.



Fonte: Próprio autor, 2017.

Figura 25 - Isoterma de adsorção para o Cobre, concentração de Cobre inicial = 50 ppm, massa de adsorvente = 25 mg, T = 30°C.

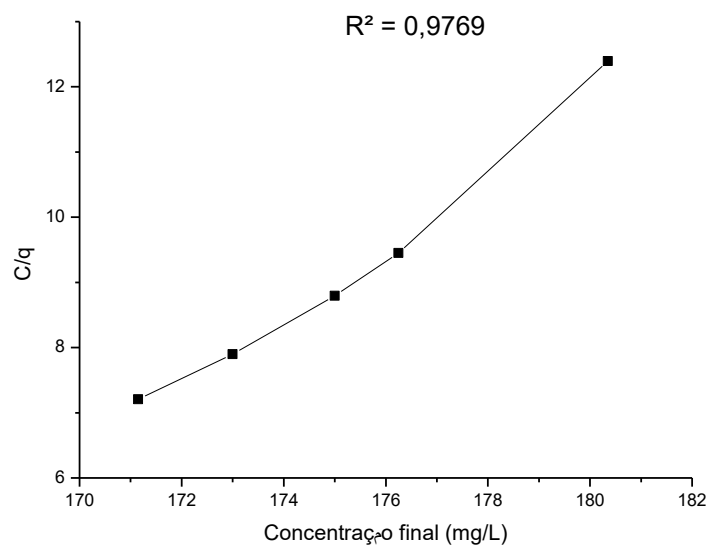


Fonte: Próprio autor, 2017.

Comparando as Figuras 24 e 25 anteriores das isotermas, assemelham-se a uma reta crescente. O formato das isotermas pode fornecer informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. O formato crescente indica que, na medida em que os sítios disponíveis vão sendo preenchidos, cada vez mais as espécies estão sendo adsorvidas até preencherem a camada e passarem para outras camadas.

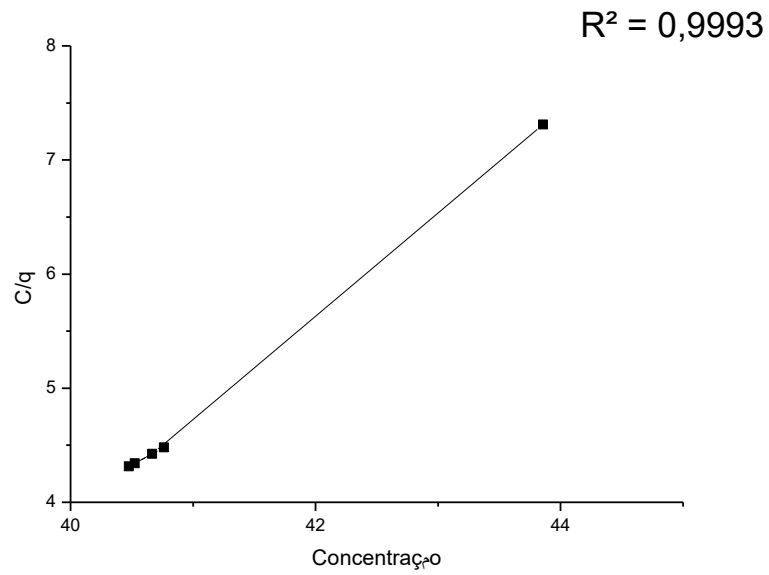
Os dados experimentais apresentados nas Figuras 24 e 25, foram aplicados aos modelos de Langmuir e Freundlich, através das equações linearizadas e podem ser observados nas Figuras 26, 27, 28 e 29.

Figura 26 - Linearização da isoterma de Langmuir para Cobre em altas concentrações.



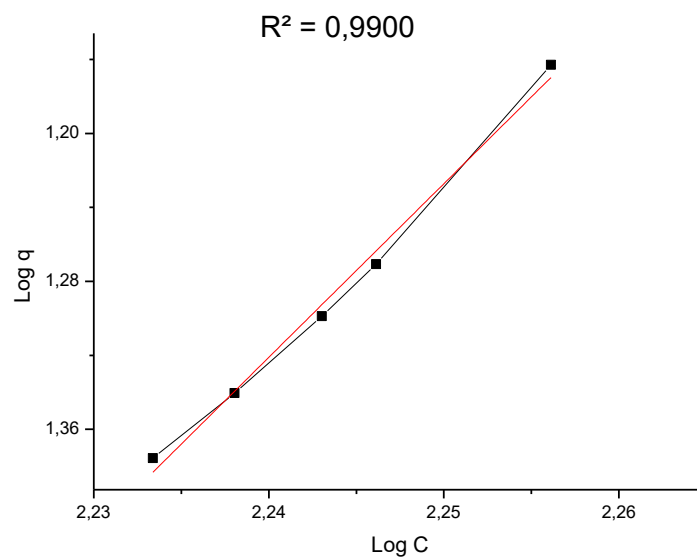
Fonte: Próprio autor, 2017.

Figura 27 - Linearização da isoterma de Langmuir para Cobre em baixas concentrações.



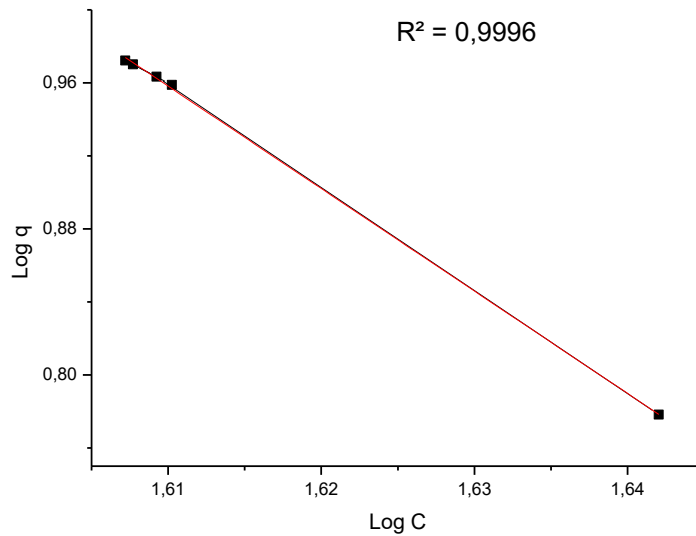
Fonte: Próprio autor, 2017.

Figura 28 - Linearização da isoterma de Freundlich para Cobre em altas concentrações.



Fonte: Próprio autor, 2017.

Figura 29 - Linearização da isoterma de Freundlich para Cobre em baixas concentrações.



Fonte: Próprio autor, 2017.

Os melhores ajustes foram observados para o modelo de Freundlich para os dados experimentais, como mostrados pelo parâmetro linear R^2 . Isto sugere a ocorrência de multicamadas que é aplicado para sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas. Comparando as figuras 24 e 25 as isotermas, assemelham-se a uma reta crescente. A magnitude dos parâmetros obtidos das isotermas ajuda a determinar a capacidade de adsorção dos diferentes adsorventes.

6. CONCLUSÕES

O carvão preparado com H₃PO₄ apresentou área superficial específica (510 m²·g⁻¹) com predominância de micro e mesoporos e mostrou-se eficiente para o processo de remoção do metal cobre para altas e baixas concentrações ainda que baixo quando comparados com outros materiais na literatura.

O tempo de equilíbrio para a adsorção é rapidamente atingido para baixas concentrações, girando em torno de 6 a 7 horas de contato com o adsorvente e relativamente demorado para altas concentrações, acontecendo em torno de 22 horas de experimento.

Os percentuais de remoção de cobre para baixas concentrações foram relativamente maiores do que para altas concentrações, sendo um total de 18% e 12% de remoção de cobre da solução, respectivamente. Os resultados foram significativos, pois a massa de adsorvente usada, 25 mg de carvão ativado, foi bem inferior ao encontrado na literatura, normalmente.

A cinética do processo estudada mostrou que a adsorção de cobre pelo carvão ativado obtido a partir do bagaço de cana de açúcar satisfaz o modelo de pseudo segunda ordem. O modelo de pseudo segunda ordem ajusta-se aos dados experimentais, apresentando para ambas as concentrações altas e baixas um coeficiente de correlação elevado, $R^2 = 0,9979$ e $0,9971$, respectivamente.

Para as isotermas, utilizou-se o tempo de 24 horas. O modelo matemático que mais se ajustou ao conjunto de dados foi de Freundlich, prevendo a formação de multicamadas na superfície do material com múltiplos sítios de adsorção. O coeficiente de correlação elevado para ambos os casos de altas e baixas concentrações de $R^2 = 0,9900$ e $0,9996$, respectivamente.

Trabalhos recentes sobre adsorção vêm sendo realizados com polímeros em conjunto com a quitosana, um polissacarídeo natural obtido a partir da hidrólise da quitina em meio alcalino, por exemplo. Este material possui a versatilidade de ser empregado em diversos substratos, contudo quando comparados com carvão ativado ainda não mostram números significativos de concorrência. A justificativa dessa não concorrência se dá na comparação da quantidade de material empregado na adsorção de metais pesados. A quantidade de material para adsorver a mesma quantidade de Cobre em solução aquosa para a quitosana é 4 vezes maior que o carvão ativado.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

AGUIAR, M. R. M. P. D.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova*, v. 112, n. 3, p. 183-189, 2002.

AGUILAR, R.; RAMÍREZ, J.A.; GARROTE, G.; VÁSQUEZ, M.. “Kinetic study of the acid hydrolysis of sugarcane bagasse”. *Journal of Food Engineering*, 55: 304-318., 2002.

AHMADPOUR, A. and Do, D.D., The preparation of active carbons from Coal by chemical and physical activation, *Carbon*, v.34, p.471-9, 1996.

ALLEN, S. J.; GAN, Q.; MATTHEWS, R.; JOHNSON, P. A. Comparison of optimized isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. *Bioresource Technology*, vol. 88, p. 143-152, 2003.

ALLOWAY, B. J. Heavy metals in soil, Glasgow: Chapman & Hall, 1990.

ASSIS, P. A., Adsorção de metais pesados em solução aquosa e em drenagem ácida de mina utilizando bagaço de cana-de-açúcar modificado quimicamente. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Ouro Preto, Brasil, 2012.

ALVES, A. C. M. Avaliação do tratamento de efluentes líquidos contendo cobre e chumbo por adsorção em carvão ativado. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Alagoas, Brasil, 2007.

ALVES, D. S. “Capacidade Adsorptiva de Carvão Ativado”, Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas/Universidade Estadual de Goiás – UEG, 2010.

ATKINS, P., de PAULA, J. Físico-química, v. 3, 7ª Ed. LTC, Rio de Janeiro, 2004.

AZEVEDO, R. T. S, “Avaliação do uso dos equipamentos de proteção individual do trabalhadores no setor de corte de cana-de-açúcar através da análise ergonômica do posto de trabalho.”. Monografia (Especialização em Engenharia de Segurança do Trabalho)

Universidade de Pernambuco, Recife, 2006.

BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan. *Chemosphere*, v. 54, p. 951-967, 2004.

BANSAL, Roop Chand; DONNET, Jean Baptiste; STOECKLI, Fritz. *Active carbon*. New York: Marcel Decker, 1988.

BARRETT, E. P., JOYNER, L. G., HALENDA, P. P., The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, *J. Am. Chem. Soc.*, 72:373, 1951.

BARRICHELLO, N. J.; FARO Jr., A. da C. *Caracterização de catalisadores*. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Petróleo, 1995.

BARROS, F. C. F.; SOUSA, F. W.; CAVALCANTE, R. M.; CARVALHO, T. V.; DIAS, F. S.; QUEIROZ, D. C.; VASCONCELLOS, L. C.; NASCIMENTO, R. F. Removal of Copper, Nickel and Zinc Ions from Aqueous Solution by Chitosan-8-Hydroxyquinoline Beads. *CLEAN - Soil, Air, Water*, v. 36, p. 292-298, 2008.

BARTON, S. S.; *Carbon* 1987, 25, 343.

BASCI, N; KOCADAGISTAN, E; KOCADAGISTAN, B. Biosorption of copper (II) from aqueous solutions by wheat shell. *Desalination*, v. 164, p. 135-140, 2004.

BRADY, V. P.; CYGAN, T. R.; NAGY, L. K. (1996), "Molecular controls on kaolinite surface change." *Journal of Colloid Interface Science*. 183, 356-364.

BRANDÃO, P. C. *Avaliação do bagaço de cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Brasil, 2006.

BRIDGWATER, AV. "Towards the 'bio-refinery' fast pyrolysis of biomass". *Renewable*

Energy World, Jamesx JamesEditores, Londres, vol. 4, No.1, Jan-Fev 2001

BROWN, M. E. Introduction to thermal analysis: techniques and applications. New York: Springer, 1988. 280p.

BRUM, S. S.; BIANCHI, M. L., SILVA, L., GONÇALVES, M. GUERREIRO, M. C., OLIVEIRA, L. C. A. “Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café” Quim. Nova, Vol. 31, No. 5, 1048-1052, 2008.

BRUNAUER, S., Emmett, P.H., and Teller, E. “Adsorption of gases in multimolecular layers.” Journal of the American Chemical Society, 60: 309–319, 1938.

BORBA, C. E. Modelagem de remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2006.

BORBA, L. L. S., OLIVEIRA, M. F. D., DANTAS, T. N. C., SILVA, D. R., MEDEIROS, L. L., “Produção de carvão ativado a partir de bagaço de cana e endocarpo de coco para tratamento de efluentes no setor de petrolífero” 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Fortaleza/CE, 2009.

CANILHA, L.; CARVALHO, W.; ROCHA, G.J.M.; ALMEIDA E SILVA, J.B.; GIULIETTI, M. “Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar in natura, extraído com etanol ou ciclohexano/etanol” In: Congresso Brasileiro de Química, Natal/RN, 2007.

CASTELLAN, G. W. Adsorção sobre sólidos: In Fenômenos de superfície. Físico-Química, Livros Técnicos e Científicos Editora 3ª Ed 452-463, 1978.

CHEN, C. X., HUANG, B., LI, T., WU, G. F., “Preparation of phosphoric acid actived carbon from sugarcane bagasse by mechanochemical process.” 2012.

CIOLA, R. Fundamentos as cromatografia a gás. São Paulo: Edgard Blücher, 1985.

CLAUDINO, A. “Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes.” 2003. 90 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade

Federal de Santa Catarina, Florianópolis. COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO.

COONEY, D.O. Adsorption Design for Wastewater Treatment. Editora CRC Press, Boca Raton, Florida, 1999.

CORDEIRO, G. C. “Utilização de cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz como aditivos minerais em concreto” (tese de doutorado). Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) 2006.

COSTA, S.M. “Caracterização de polpas químicas obtidas de um pré-tratamento biológico do bagaço de cana-de-açúcar em biorreatores de 20 L”. 2005.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology*, v. 97, n. 9, p. 1061-1085, 2006.

CRINI, G.; BADOT, P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science*, v. 33, n. 4, p. 399-447, 2008.

CUNHA, H.C.M. “Caracterização do bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor: identificação de inibidores potenciais de processos fermentativos e enzimáticos.” Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena/SP, 1999.

DEDAVID, B. A., GOMES, C. I., MACHADO, G., “Microscopia eletrônica de varredura - aplicações e preparação de amostras : materiais poliméricos, metálicos e semicondutores”, EDIPUCRS, Porto Alegre/RS, 2007.

DEMIRBAS, A. “Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass, *Energy*” *Conver. Manage.* 41, 633–646, 2000.

DINIZ, J. “Conversão térmica de casca de arroz à baixa temperatura: Produção de bioóleo e resíduo sílico-carbonoso absorvente”. Tese de Doutorado em Química, Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), RS. 2005.

DUVAL, V. Inorganic Thermogravimetric Analysis. 2nd.ed. Amsterdam

FERNANDES, K. D'A. N.. "Uso de carvão ativado de endocarpo de coco no tratamento de água." Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2010.

FERREIRA, V.F., ROCHA, D. R.; SILVA, F. C. S., "Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares". Quím. Nova vol.32 no.3 São Paulo 2009.

FIOL, N.; VILLAESCUSA, I.; MARTINEZ, M.; MIRALLES, N.; POCH, J.; SERAROLS, J. Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu (II), and Cd (II) from aqueous solution by olive stone waste. Separation and Purification technology, v. 50, p. 132-140, 2006.

FORGACS, E.; CSERHATI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. Environment International, v. 30, n. 7, p. 953-971, 2004.

FORNARI, P.; ABBRUZZESE, C. Copper and nickel selective recovery by electrowinning from electronic and galvanic industrial solutions. Hydrometallurgy, v. 52, p. 209-222, 1999.

FRANCISCHETTI, J Remoção de Metais Pesados em Efluentes Líquidos Através da Filtração Adsorptiva. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 2004.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. Química Nova, v. 23, n. 4, p. 504-511, 2000.

FREITAS, J.C.C. "Estudo de materiais carbonosos obtidos por decomposição térmica de precursores orgânicos através de ressonância magnética nuclear de alta resolução em conjunção com outras técnicas experimentais". Rio de Janeiro, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Tese doutorado, 173, 2000.

FREUNDLICH, H. Adsorption in solution. Z. Phys. Chem., v. 57, p. 385-470, 1906.

GASPAR, A. T. F S. Bioadsorção de cromo em algas marinhas utilizando coluna extratora. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2003.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D.; J. CHEM. Soc. 1960, 3973

GLASSER, E. W. G. "Lignin – Properties and Materials", American Chemical Society, Washington, DC, 1989.

GOMES, K. K. P. "Síntese e caracterização do carbeto de molibdênio nanoestruturado para fins catalíticos na reação de oxidação parcial do metano" Dissertação de Mestrado em Engenharia Química – UFRN, Natal/RN, 2006.

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" Acta Sci. Technol, Maringá, 2006.

GRAY, M.R.; COORCORAN, W.H.; & GAVALAS, G.R. Pyrolysis of a wood derived material, Ind. Eng. Chem. Proc. Res. Dev. 24, 646, 1985.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. Adsorption, Surface and Porosity. 2^a Edition, London, Academic Press, 1982.

GUO, J; LUA, A. C.. Textural and chemical characterizations of activated carbon prepared from oil-palm stone with H₂SO₄ and KOH impregnation. Microporous and mesoporous materials, v. 32, p. 111-117, 1999.

GUPTA, V. K.; ALI, I. Utilisation of bagasse fly ash (a sugar industry waste) for the removal of copper and zinc from wastewater. Separation and purification technology, v. 18, p. 131-140, 2000.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. Journal of Environmental Management, v. 90, n. 8, p. 2313-2342, 2009.

GUPTA, V. K.; ALI, I. Removal of lead and chromium from waste water using bagasse fly ash – a sugar industry waste. *Journal of colloid and interface science*, v. 271, p. 321-328, 2004.

GURGEL, L. V. A. Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trisetilenotetramina: Preparação de novos materiais quelantes para adsorção de Pb (II). (Mestrado) - Mestrado em Engenharia Ambiental PROAGUA, UFOP, Ouro Preto - MG, 2007.

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, n. 4, p. 922-929, 2008.

GURGEL, L. V. A.; DE MELO, J. C. P.; DE LENA, J. C.; GIL, L. F. Adsorption of chromium (VI) ion from aqueous solution by succinylated mercerized cellulose functionalized with quaternary ammonium groups. *Bioresource Technology*, v. 100, n. 13, p. 3214-3220, 2009.

GUSMÃO, K. A. G., “Estudo de adsorção em solução aquosa de dois corantes catiônicos e uma eteramina usando bagaços de cana modificados quimicamente.” Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto, Brasil, 2011.

HAMDAOUI, O. Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick. *Journal of Hazardous Materials*, v. 135, n. 1-3, p. 264-273, 2006.

HAYASHI, J.; Kazehaya, A.; Muroyama, K.; Watkinson, A.P., “Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation *Carbon*”. V.38, p.1873-8, 2000.

HOLTZ, R. D., “Obtenção de Catalisadores de Vanádio e Magnésio Suportados em Carvão Ativado para a Produção de Estireno” Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Bahia - Instituto de Química – 2008.

HOMEM, E. M. Remoção de chumbo, níquel e zinco em zeólita utilizando sistema de leito fluidizado. Dissertação de Mestrado, UNICAMP, Brasil, 2001.

HOMAGAI, P.; GHIMIRE, K. N.; INOUE, K. Adsorption behavior of heavy metals onto chemically modified sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*, p. 2067-2069, 2010.

HORSFALL JR., M.; ABIA, A. A.; SPIFF, A. I. Kinetic studies on the adsorption of Cd²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ ions from aqueous solutions by cassava (*Manihot sculenta* Cranz) tuber bark waste. *Bioresource Technology*, v. 97, p. 283-291, 2006.

JAGUARIBE, E. F., MEDEIROS, L. L., BARRETO, M. C. S., ARAUJO, L. P., “The Performance of activated carbons from sugarcane bagasse, babassu, and coconut shells in removing residual chlorine.” *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 22, No. 01, pp. 41 - 47, January - March, 2005.

JOHNSON, P. D.; WATSON, M. A.; BROWN, J.; JEFCOAT, I. A. Peanut hull pellets as a single use sorbent for the capture of Cu(II) from wastewater. *Waste Management*, v.22, p. 471-480, 2002.

Jr. CAVALCANTE, C. L. Separação de misturas por adsorção: dos fundamentos ao processamento em escala comercial. Tese submetida a concurso público para professor titular do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, Brasil, 1998.

JUNIOR, O. K.; GURGEL, A. L. V.; MELO, J. C. P.; BOTARO, V. R.; SACRAMENTO, T. M. M.; GIL, R. P. F.; FREDERIC GIL, L. Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*, v. 98, p. 1291- 1297, 2007.

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

KOKAOBA, S. Adsorption of Cd(II), Cr(III) and Mn(II) on natural sepiolite. *Desalination*, p.24-30, 2009.

KARNITZ, O.; GURGEL, L. V. A.; GIL, R. P. de F.; GIL, L. F. Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by mercerized cellulose and mercerized sugarcane bagasse chemically modified with EDTA dianhydride (EDTAD). *Carbohydrate Polymers*, v. 77, n. 3, p. 643-650, 2009.

KARNITZ, O.; GURGEL L. V. A.; de MELO, J. C. P.; BOTARO, V. R.; MELO, T. M. S.; GIL, R. P. de F.; GIL, L. F. Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*, v. 98, n. 6, p. 1291-1297, 2007.

KARNITZ, O. J. Modificação química do bagaço de cana e celulose usando anidrido do EDTA. Uso destes materiais na adsorção de metais pesados em solução aquosa. 2007. 128 Tese (Mestrado em Recursos Hídricos), Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto. 2007.

KESENCI, K.; SAY, R.; DENIZLI, A. Removal of heavy metal ions from water by using poly (ethyleneglycol dimethacrylate-coacrylamide) beads. *European Polymer Journal*, v. 38, p. 397-400, 2002.

KRATOCHVIL, D.; VOLESKY, B.; DEMOPOULOS, G. Optimizing Cu removal/recovery in a biosorption column, *Water Research*, v. 31, p. 2327-2339, 1997.

KRISHNAN, K.; ANIRUDHAN, T. Removal of mercury(II) from aqueous solutions and chlor-alkali industry effluent by steam activated and sulphurised activated carbons prepared from bagasse pith: kinetics and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, p. 161-183, 2002.

KRISHNANI, K. K.; MENG, X.; CHRISTODOULATOS, C.; BODDU, V. M. Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk. *Journal of Hazardous Materials*, v. 153, p. 1222-1234, 2008.

KUMAR, U; BANDYOPADHYAY, M. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. *Bioresource Technology*, V. 97, p. 104-109, 2006.

KURNIAWAN, T. A.; CHAN, G. Y. S.; LO, W.; BABEL, S. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. *Science of Total Environment*, p. 409-426, 2006

LAHAYE, J. "The chemistry of carbon surface". *Fuel* 77, p. 543 -547, 1998.

LAGERGREN, S. Zur Theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar Band*, v. 24, n. 4, p. 1-39, 1898.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 57, p. 1361–1403, 1918.

LATA, H.; GARG, V. K.; GUPTA, R. K. Adsorptive removal of basic dye by chemically activated *Parthenium* biomass: equilibrium and kinetic modeling. *Desalination*, v. 219, n. 1-3, p. 250-261, 2008.

LATA, H.; MORB, S.; GARG, V. K.; GUPTA, R. K. Removal of a dye from simulated wastewater by adsorption using treated *parthenium* biomass. *Journal of Hazardous Materials*, v. 153, n. 1-2, p. 213-220, 2008.

LEE, J. D. *Química inorgânica não tão concisa*. 4th, Editora Edgard Blucher, São Paulo, 1996.

LOBATO, Maxwell Ferreira - Caracterização morfológica e estrutural da perovskita $Ba_{1-x}Ce_xPr_1-xO_3$ sintetizada a partir do método de complexação combinando EDTA/Citrato. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Natal, RN, Brasil, 2011.

LOHMANN, T.W. *Modelling of Reactions in Coal Pyrolysis*, Institute of Applied Mathematics and Statistics, Munich University of Technology, Munchen, Germany, Ph.D. thesis, 2001.

MACHADO, F. de B. P., "Brasil a doce terra" (2003)

MAEDA, S.; OHKI, A.; SAIKOJI, S.; NAKA, K. Iron III hydroxide loaded coral limestone as adsorbent for arsenic III and arsenic V. *Separation Science and Technology*, v. 27, p. 681-689, 1992.

MARAFANTE, L. J. "Tecnologia da fabricação do álcool e do açúcar." São Paulo: Ícone, 1993.

MARTINS, C. H., ZANELLA, R. M., PAULINO JÚNIOR, R. "Potencial do uso de cinza do bagaço e cana-de-açúcar como agregado miúdo."

In: I Seminário de engenharia urbana da universidade estadual de Maringá. Anais, Maringá, Universidade Estadual de Maringá, 2007. p. 121-126.

MARTINS, Carlos Roberto; JESUS, Luciano Alves de. "Evolução da produção de coco no Brasil e o comércio internacional:" panorama 2010. Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2011. (Documentos, 164). ISSN 1678-1953.

MARTIN-LARA, M.; RICO, I. R. L.; VICENTE, I. D. A.; GARCIA, G. B.; DE HOCES, M. C. Modification of the sorptive characteristics of sugarcane bagasse for removing lead from aqueous solutions. *Desalination*, p. 58-63, 2010.

MASTERTON, W.L.; SLOWINSKI, E.J.; STANITSKI, C.L.; *Principios de Química*, 6a ed., Tradução Jossyl de Souza Peixoto, Editora Guanabara, p. 396-620; 1985.

MELLAH, A., CHEGROUCHE, S. The Removal of Zinc from aqueous solutions by natural bentonite, Centre de Developpement des Materiaux, Lab. The Trait. Des. Minerais. BP.43, p.621-629 (1997).

MCKAY, G. Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters. Editora CRC Press, Boca Raton, Florida, 1996.

MILIARUM site institucional, Contaminación por metales pesados, disponível em <http://www.miliarium.com/Proyectos/Suelos/Manuales/Contmetalespesados.asp>, acesso em 14 de Outubro de 2017.

MIRANDA, I. C.de. “Aproveitamento energético a partir de resíduos de biomassa: Bagaço e palha de cana-de-açúcar”. Dissertação de Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro/ UFRJ, 2009.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>, acessado em 20 de setembro de 2017.

MOHANTY, K. NAIDU, J. T.; MEIKAP, B. C.; BISWAS, M. N. Removal of crystal violet from wastewater by activated carbons prepared from rice husk. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 45, n. 14, p. 5165-5171, 2006.

MOREIRA, C. S.; Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Brasil, 2004.

MOREIRA, S. A.; OLIVEIRA, A. G.; SOUSA, F. W.; NASCIMENTO, R. F.; BRITO, E. S. Utilização do bagaço de caju como adsorvente na remoção de metais pesados de efluente industrial, II Congresso de pesquisa e inovação da rede norte nordeste de educação tecnológica (CONNEPI), João Pessoa, Brasil, 2007a.

MOREIRA, S. A.; OLIVEIRA, A. G.; SOUSA, F. W.; NASCIMENTO, R. F.; BRITO, E. S. Uso de bagaço de caju como adsorvente na remoção de metais tóxicos de solução aquosa. VII Encontro de pesquisa e pós-graduação (VII ENPPG)/ VII Encontro de iniciação científica e tecnológica(VII ENICIT)/ I Simpósio de inovação tecnológica (I SIMPIT) do CEFET-CE, Fortaleza, Brasil, 2007b.

MOREIRA, S. A.; SOUSA, F. W.; OLIVEIRA, A. G.; NASCIMENTO, R. F.; BRITO, E. S. Estudo da remoção de metais pesados por bagaço de caju. *Química Nova*, submetido, 2008.

MOZAMMEL, H. M.; MASAHIRO, O.; BHATTACHARYA SC. Activated charcoal from coconut shell using ZnCl₂ activation. *Biomass and Bioenergy*, y. 22, p. 397-400, 2002.

NASERNEJAD, B.; ZADEH, T. E.; POUR, B. B.; BYGI, M. E.; ZAMANI, A. Comparison for biosorption modeling of heavy metals (Cr (III), Cu (II), Zn (II)) adsorption from wastewater by carrot residues. *Process Biochemistry*, v. 40, p.1319-1322, 2005.

NEUMANN, M. G; GESSNER, F; CIONE A. P. P; SARTORI A. R; CAVALHEIRO, S. C. C. (2000), Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. *Química Nova*. 23, 818-824.

NGAH, W. S.; ENDUD, C. S.; MAYANAR, R. Removal of copper (II) ions from solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads. *Reactive and Functional Polymers*, v. 50, p. 81-190. 2002.

NIMZ, H. Beech Lignin – Proposal of a Constitutional Scheme. *Angewandte Chemie International Edition in English*, v. 13, n. 5, p. 313-321, 1974

ORHAN, Y.; BUYUKGUNGOR, H. The removal of heavy metals by using agricultural wastes. *Water Science Technology*, v. 28, p. 247– 255. 1993.

ORTIZ, N. Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais Cu²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺ e Cd²⁺ em solução. Tese de Doutorado. Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, Brasil, 2000.

PAIVA JÚNIOR, J. B. de. “Um estudo das propriedades superficiais de MoO₃/VO_x/Nb₂O₅ mediante a reação de decomposição do isopropanol”. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Escola de Engenharia de Lorena/EEL-USP, 2006.

PANDEY, A.; SOCCOL, C.R.; NIGAM, P.; SOCCOL, V.T. ‘Biotechnological potential of agro-industrial residues: sugarcane bagasse.’ *Bioresource Technology*, 74: 69-80, 2000.

PANIZZA, Marco; BOCCA, Cristina; CERISOLA, Giacomo. “Electrochemical Treatment of Wastewater containing polyaromatic organic pollutants.” *Wat. Res*, V. 34, n. 9, p. 2601-2605, 2000.

PENEDO, W. R. “Uso da madeira para fins energéticos.” Belo Horizonte. Fundação CETEC,

1980.

PEREIRA, E., OLIVEIRA, L. C. A., VALLONE, A., SAPAG, K., PEREIRA, M. “Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de FeCl_3 como agente ativante”. Quím. Nova vol.31 no.6 São Paulo, 2008.

PEREIRA, F. V.; GURGEL, L. V. A.; AQUINO, S. F.; GIL, L. F. Removal of Zn^{2+} from Electroplating Wastewater Using Modified Wood Sawdust and Sugarcane Bagasse. Journal of Environmental Engineering-Asce, v. 135, n. 5, p. 341-350, 2009.

PEREIRA, E. I. “Produção de carvão ativado a partir de diferentes precursores utilizando FeCl_3 como agente ativante”. Dissertação de Mestrado em Agroquímica, Universidade Federal de Lavras/UFLA, MG. 2010.

PERGHER, S. B. C.; CAOVILO, M.; DETONI, C. Remoção de Cu^{+2} de soluções aquosas em zeólita NaX. Efeito da granulometria. Química Nova, v. 28, p.397-401, 2005.

PHILIPP, P; D’ALMEIDA, M.L. O. Celulose e Papel. Volume I. Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – Centro Técnico em celulose e papel. São Paulo, 1988, Segunda edição.

PINO, G. A. H. Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (Cocos nucifera). 2005. 113. Tese (Mestrado em Engenharia Metalúrgica), PUC-Rio, Rio de Janeiro, 2005.

RABELO, S. C. “Avaliação e otimização de pré-tratamentos e hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol de segunda geração”. Tese de Doutorado em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP. Campinas, SP. 2010.

RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R.; AHMAD, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. Journal of Hazardous Materials, v. 177, p.70-80, 2010.

RAO, M.; PARWATE, A.V.; BHOLE, A.G. Removal of Cr⁶⁺ and Ni²⁺ from aqueous solution using bagasse and fly ash . Waste management, v. 22, p. 821-830, 2002.

ROCHA, J.D.; PÉREZ, J.M.M.; CORTEZ, L.A.B. Aspectos Teóricos e Práticos do Processo de Pirólise de Biomassa, curso internacional “Energia na Indústria de Açúcar e Álcool” UNIFEI, Itajubá, 12-16 de julho de 2004.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. Advances in Colloid and Interface Science, Seattle, v. 76/77, p. 271-294, July 1998.

ROSA, M. F; SOUZA FILHO, M S. M., FIGUEIREDO, M. C. B.; MORAIS, J. P. S.; SANTAELLA, S.T., LEITÃO, R.C. “Valorização de resíduos da agroindústria”, In: II Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais – II SIGERA, Foz do Iguaçu/PR, 2011.

ROYER, B.; CARDOSO, N. F.; LIMA, E. C.; VAGHETTI, J. C.P.; SIMON, N. M.; CALVETE, T.; CATALUÑA R, V. Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions- Kinetic and equilibrium study. Journal of Hazardous Materials, v. 164, n. 2-3, p. 1213- 1222, 2009.

ROWELL, R. M.; PETTERSEN, R.; HAN, J.S.; ROWELL, J. S.; TSHABALALA, M. A. Cell Wall Chemistry. Capítulo 03 do livro Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites. Editado por Roger M. Rowell. Editora Taylor & Francis Group. New York, 2005.

RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption processs Editora John Wiley & Sons, New York, 1984.

SAEED, A.; AKHTER, M. W.; IQBAL, M. Removal and recovery of heavy metal from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent. Separation and purification technology, v. 45, p. 25-31, 2005.

SANTIAGO, Brunno H.S.; FRANÇA, G. H. C.; FERNANDES, R.; SELVAM, P. V. P.

“Estudo de viabilidade tecno-economica preliminar para produção de carvão ativado no Brasil a partir dos resíduos do coco: estudo comparativo de cenários de produção.” Revista Analytica, São Paulo, n.17, p. 52-55, junho/jul. 2005.

SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Cerâmica. V. 39, p. 259, 1993.

SANTOS, E. G.; ALSINA, O. L. S.; SILVA, F. L. H. Adsorção De Metais Pb⁺², Cd⁺² e Ni⁺² Em Uma Coluna De Leito Fixo De Biomassas. 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Salvador – Ba, Brasil, 2005.

SANTOS, I. D. “Influência dos teores de lignina, holocelulose e extrativos na densidade básica, contração da madeira e nos rendimentos e densidade do carvão vegetal de cinco espécies lenhosas do cerrado.” Dissertação de Mestrado em Engenharia Florestal, Departamento de Engenharia Florestal, Universidade de Brasília. Brasília, DF. 2008.

SANTOS, L. M., “Preparação e Caracterização de Carvão Ativado a Partir do Sabugo de Milho” Seminários Gerais, Universidade do Estado da Bahia, 2012.

SCHETTINO, M. A. J., “Ativação Química do Carvão de Casca de Arroz Utilizando NaOH” Dissertação de Mestrado em Física. Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória/ES, 2004.

SCHLITTLER, L. A. F. S. “Engenharia de um bioprocesso para a produção de etanol de canade-açúcar”. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Escola de Química, Universidade Federal do Rio Janeiro/UFRJ. Rio de Janeiro, 2006.

SCHULTZ, D. R. Recuperação de metais pesados (Pb, Cu e Ni) de efluentes industriais utilizando reator eletroquímico de leito particulado. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2003.

SEYE, O., CORTEZ, L. A. B., GÓMEZ, E. O., “Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos”, 2003.

In: Anais do 3º Encontro de Energia no Meio Rural

SEN GRUPTA, S.; BHATTACHARYYA, K. G. Kinetics of adsorption of metal ions on

inorganic materials: a review. *Advances in Colloid and Interface Science*, p. 39-58, 2011.

SHACKELFORD, J. F. *Introduction to materials science for engineers*. New York: MacMillan, 1992. 600p.

SHAWABKEH, R.A.; Rockstaw, D.A.; Bhada, R.K., Copper and strontium adsorption by novel carbon material manufacture from pecan shells, *Carbon*, v.40, p.781-6, 2002.

SHAWABKEH, R. A.; TUTUNJI, M. F. Experimental study and modeling of basic dye sorption by diatomaceous clay. *Applied Clay Science*, vol.24, p. 111-120, 2003.

SHUKLA, S. S.; YU, L. J.; DORRIS, K. L.; SHUKLA, A. Removal of nickel from aqueous solutions by sawdust. *Journal of hazardous materials*, v. B121, p. 243-246, 2005.

SILVA, J. B.; RODRIGUES, J. A. J.; NONO, M. C. A. *Caracterização de materiais catalíticos*. São José dos Campos: INPE, 2006.

SILVA, J. B., “Síntese, caracterização e avaliação de compostos de nióbio como catalisador ácido em reação modelo – Tese de Doutorado, São José dos Campos : INPE, 2010.

SILVA, E. A. *Estudo da remoção dos Ions cromo (III) e cobre (II) em coluna de leito fixo pela alga marinha Sargassurn sp*. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2001b.

SILVA, J. F. *Análise experimental e Simulação do processo de bioadsorção de metais pesados (Pb, Zn e Ni) através da alga marinha Sargassuin sp*. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2006.

SILVA, J. F. *Modelagem para remoção de metais pesados através de algas: análise para um componente em processo batelada e contínuo*. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2001a.

SING, K.S.W., EVERETT, D.H., HAUL, R.A.W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R.A., ROUQUÉROL, J., SIEMIENIEWSKA, T., Reporting physisorption data for gas/solid

systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603-619.

SLEJKO, F. L. Adsorption technology: a step-by-step approach to process evaluation and application. Marcel Dekker Inc., New York, 1985.

SMYKATZ-KLOSS, W. Differential Thermal Analysis - Application and Results in Mineralogy. Berlin / New York: Springer-Verlag, 1974.

SOARES, L. A. Síntese, Ativação e Caracterização de Carvão Obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar e avaliação da capacidade de adsorção. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil, 2014.

SOARES, R.A.R.; Adsorção em carbono ativado do ouro contido em lixívias de tiocianato, dissertação de mestrado, DCMM, PUC-Rio 1996.

SOUTO, J. M. F. “Avaliação do desempenho da cinza do bagaço de cana-de-açúcar na produção de concretos” (dissertação de mestrado). Universidade Estadual de Maringá (UEM) 2010.

SOUSA, F. W.; OLIVEIRA, A.G.; ROSA, M. F.; MOREIRA, S. A.; NASCIMENTO, R. F. Uso da casca de coco verde como adsorvente na remoção de metais pesados. VI Encontro de pesquisa e pós-graduação/ VI Encontro de iniciação científica e tecnológica do CEFET-CE. Fortaleza, Brasil, 2006.

SOUSA, F. W. Adsorção de metais tóxicos em efluente aquoso usando pó da casca de coco verde tratado. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Ceará, Brasil, 2007.

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

SOUSA, F. W.; OLIVEIRA, I. R. N.; OLIVEIRA A. G.; CAVALCANTE, R.M.;

NASCIMENTO, R.F. Remoção de metais pesados de efluentes aquoso de processo galvanoplástico usando adsorventes naturais. Resumos do VII curso-Taller Iberoamericano sobre adsorventes para proteção ambiental, Fortaleza, Brasil, 2005.

SPINELLI, V. A.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T.; KIMURA, I. Y. Cinética e equilíbrio de adsorção dos oxianions Cr(VI), Mo(VI) e Se(VI) pelo sal de amônio quaternário de quitosana. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 15, p. 208-223, 2005.

SUH, J. H.; KIM, D. S.; SONG, S. K. Inhibition effect of initial Pb²⁺ concentration on *Saccharomyces cerevisiae* and *Aureo Basidium polluans*. *Bioresource Technology*, v. 79, p. 99-102, 2001.

SUITS, C. G., The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. In. *The collected works of Irving Langmuir*, v 9 Surface phenomena 2^a Ed Pergamon Press, 75-118,. 1961.

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

TEIXEIRA, V. G., COUTINHO, F. M. B., GOMES. A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. *Química Nova*, v. 24, p. 808-818, 2001.

TORRES, C. Seleção e Manutenção de Sistemas de Biossorção de Metais Pesados, Dissertação de Mestrado, Universidade do Minho, Portugal, 1996.

TSAÍ, W.T.; Chang, C.Y.; Lee, S.L., preparation and characterization of activated carbons from corn cob, *Carbon*, v.35, p.1198-200, 1997.

Van SOEST, P.J.; ROBERTSON, J.B.; LEWIS, B.A., "Methods for dietary fiber, neutral detergent fiber, and nonstarch polysaccharides in relation to animal nutrition". *Journal of Dairy Science*, v.74, n.10, p.3583-3597, 1991.

VÁSQUEZ, T. G. P. Avaliação da remoção de Cd e Zn de solução aquosa por bioadsorção e bioflotação com *Rhodococcus opacus*, Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Brasil, 2005.

VIEIRA, R. H.; VOLESKY, B. Biosorption: a solution to pollution? *International microbiology*, y. 3, p. 17-24, 2000.

VIJAYARAGHAVAN, K.; PALANIVELU, K.; VELAN, M. Biosorption of copper(II) and cobalt(II) from aqueous solutions by crab shell particles. *Bioresource technology*, v. 97, p. 1411- 1419, 2006.

VOLESKY, B. *Biosorption of Heavy Metals*. Boston: CRC Press, Inc., 1990.

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

VOLESKY, B. Biosorption process simulation tools. *Hydrometallurgy*, v. 71, p. 179–190, 2003.

WEBB, P. A.; ORR, C.; *Analytical Methods in Fine Particle Technology*; Micromeritics Instruments Corp.; Norcross, 1997; p 24.

WENG, C.; HUANG, C. Treatment Of Metal Industrial Waste-Water By Fly-Ash And Cement Fixation. *Journal of Environmental Engineering-Asce*, p. 1470-1487, 1994.

WILLIAMS, P. L.; JAMES, R.C.; ROBERTS, S. M. *Principles of toxicology: environmental and industrial application*, 2th, editora John Wiley & Sons, New york, 2000.

YANG, R. T. *Adsorbents: Fundamentals and Applications*. USA – New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2003.

ZAMBON, G. A. Remoção de chumbo (Pb²⁺) utilizando zeólita natural clinoptilolita. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2003.

ZOUBOULIS, A. I.; LOUKIDOU, M. X.; MATIS, K. A. Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils. *Process Biochemistry*, v. 39, p. 909–916, 2004.