



Fundação Educacional do Município de Assis
Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis
Campus "José Santilli Sobrinho"

LEANDRO AUGUSTO FERREIRA

**UTILIZAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR COMO
ADSORVENTE DOS ÍONS Cd^{2+} , Cr^{3+} e Pb^{2+}**

**Assis/SP
2018**



Fundação Educacional do Município de Assis
Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis
Campus "José Santilli Sobrinho"

LEANDRO AUGUSTO FERREIRA

**UTILIZAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE- AÇÚCAR COMO
ADSORVENTE DOS ÍONS Cd^{2+} , Cr^{3+} e Pb^{2+}**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de Química Industrial do Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis - IMESA e a Fundação Educacional do Município de Assis - FEMA, como requisito parcial à obtenção do Certificado de Conclusão.

Orientado: Leandro Augusto Ferreira

Orientadora: Dra. Patrícia Cavani Martins de Mello

**Assis/SP
2018**

FICHA CATALOGRÁFICA

FERREIRA, Leandro Augusto.

Utilização do bagaço de cana-de-açúcar como adsorvente dos íons Cd^{2+} , Cr^{3+} e Pb^{2+} . / Leandro Augusto Ferreira. Fundação Educacional do Município de Assis – FEMA – Assis, 2018. p.54

Orientador: Dra. Patrícia Cavani Martins de Mello
Trabalho de Conclusão de Curso (Química) – Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis – IMESA.

1. Bagaço. 2. Cana-de-açúcar. 3. Adsorção.

CDD: 660
Biblioteca da FEMA

UTILIZAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR COMO
ADSORVENTE DOS ÍONS Cd^{2+} , Cr^{3+} e Pb^{2+}

LEANDRO AUGUSTO FERREIRA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis, como requisito do Curso de Graduação em Química Industrial, avaliado pela seguinte comissão examinadora:

Orientador:

Dra. Patrícia Cavani Martins de Mello

Examinador:

Dra. Mary Leiva de Faria

DEDICATÓRIA

Dedico aos meus pais que sempre foram a base para a minha educação e forneceram todas as ferramentas para que eu pudesse alcançar meus objetivos durante minha vida. Sustentando todos meus desejos e angústias e acreditando sempre na minha capacidade intelectual

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Joelson Ferreira e Cleuza Aparecida Carvalho Ferreira por terem lutado muito para que pudessem ver seus filhos se formando, sempre acreditaram na capacidade de cada um e nunca mediram esforços para que isso pudesse ser alcançado. Pessoas que carregam dentro de si uma bondade incontestável e que sempre serão meu melhor exemplo de vida e personalidade.

Agradeço a minha orientadora, Dra. Patrícia Cavani Martins de Mello, que durante toda minha trajetória na universidade sempre acreditou na minha capacidade e me ajudou todas as vezes que a ela recorri.

Agradeço a minha banca, Dra. Mary Leiva de Faria, por ter ajudado no direcionamento deste trabalho com compreensão.

Agradeço a minha companheira Maria Júlia Pinto de Gênova, por ter sido fundamental nessa caminhada, me fornecendo sempre afeto, carinho e compreensão nos momentos difíceis. Pessoa que nunca me negou qualquer tipo de ajuda e sempre esteve presente durante essa trajetória.

Agradeço aos meus amigos de sala de aula, pessoas que fizeram parte desses 4 anos de faculdade e estão presentes nesse capítulo da minha história de vida. Especialmente a Paula Derksen Macruz por ter sempre estendido às mãos para me ajudar em minhas dificuldades.

“O verdadeiro lugar de nascimento é aquele em que lançamos pela primeira vez um olhar inteligente sobre nós mesmos.”
Marguerite Yourcenar

RESUMO

O bagaço de cana de açúcar é um resíduo da produção sucroalcooleira, que tem sido empregando em larga escala na produção de bioeletricidade e objeto de estudo em pesquisas de adsorção de poluentes industriais, como alternativa à tratamentos convencionais de efluentes. Dentre estes poluentes estão inclusos metais pesados tóxicos como o cádmio, chumbo e cromo, que são passíveis de serem bioadsorvidos, de acordo com diversos artigos já publicados. Neste trabalho, foi avaliado o potencial do bagaço de cana-de-açúcar hidrolisado com ácido sulfúrico na adsorção dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr_T . O bagaço de cana-de-açúcar foi lavado, secado e submetido à hidrólise em soluções de H_2SO_4 a 0,1M, 0,25M e 0,5M. Posteriormente avaliou-se a capacidade adsorvente do bagaço variando a massa do mesmo, em contato com soluções compostas dos íons na concentração de 10mg/L. A cinética de adsorção foi avaliada em sistema de batelada, no intervalo de 0 a 120 minutos, para uma massa de biossorvente de aproximadamente 0,5g e concentração de solução de íons de 10mg/L. A capacidade da biomassa modificada para sequestrar metais pesados de uma solução aquosa, foi estimada usando o modelo de Langmuir linearizado. Os resultados mostraram que, das concentrações de ácido testadas, aquela de 0,25M foi a mais efetiva na adsorção dos íons. As melhores doses de biossorvente foram a de 0,5g para os íons Cd^{2+} e Cr_T , enquanto que para o Pb^{2+} , a mais efetiva esteve entre 1,0 e 1,5g. A cinética de adsorção mostrou que é possível observar que a taxa de remoção dos íons aumenta ao longo do tempo de formas diferentes para os íons estudados, sendo que para o Cr_T parece aumentar a partir de 120 minutos. As isotermas de adsorção para o Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr_T , apresentaram fatores de separação entre 0,34 a 0,72, entre 0,28 a 0,66 e entre 0,22 a 0,59, respectivamente, mostrando que nas condições experimentais, foram favoráveis e que os íons tendem à se adsorver na fase sólida.

Palavras Chave: bagaço de cana-de-açúcar; hidrólise; adsorção; isoterma de Langmuir.

ABSTRACT

Sugarcane bagasse is a residue of sugarcane production, which has been used in large scale in the production of bioelectricity and object of study in adsorption surveys of industrial pollutants, as an alternative to conventional effluent treatment. Among these pollutants are toxic heavy metals such as cadmium, lead and chromium, which can be bioadsorbed according to several published articles. In this work, the potential of sugarcane bagasse hydrolyzed to sulfuric acid in the adsorption of Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cr_T ions was evaluated. The sugarcane bagasse was washed, dried and subjected to hydrolysis in 0.1M, 0.25M and 0.5M H_2SO_4 solutions. Subsequently, the adsorbent capacity of the bagasse was evaluated by varying the mass of the bagasse, in contact with solutions composed of the ions in the concentration of 10 mg/L. The adsorption kinetics were evaluated in a batch system, in the range of 0 to 120 minutes, for a biosorbent mass of approximately 0.5g and a concentration of 10 mg/L ion solution. The ability of the modified biomass to sequester heavy metals from an aqueous solution was estimated using the linearized Langmuir model. The results showed that, from the acid concentrations tested, that at 0.25M was the most effective in the adsorption of the ions. The best biosorbent doses were 0.5g for Cd^{2+} and Cr_T ions, whereas for Pb^{2+} , the most effective was between 1.0 and 1.5g. The adsorption kinetics showed that it is possible to observe that the rate of removal of ions increases over time, in different ways for the studied ions, and for Cr_T appears to increase from 120 minutes. The adsorption isotherms for Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cr_T presented separation factors between 0.34 and 0.72, between 0.28 and 0.66 and between 0.22 and 0.59, respectively, showing that under the experimental conditions, were favorable and that the ions tend to adsorb in the solid phase.

Keywords: sugarcane bagasse; hydrolysis; adsorption; Langmuir isotherm.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Complexo lignocelulósico.	16
Figura 2: Estrutura da cadeia celulósica.	17
Figura 3: Estrutura proposta para a lignina.	17
Figura 4: (A) p-cumarílico, (B) coniferílico e (C) sinapílico.	18
Figura 5: Estrutura da O-acetil-(4-O-metilglucurônico)-xilana.	19
Figura 6: Rompimento dos constituintes da biomassa após pré-tratamento.	19
Figura 7: Formas possíveis de isoterma de adsorção.	24
Figura 8: Exemplo de isoterma de adsorção.	25
Figura 9: Bagaço de cana-de-açúcar nos erlenmeyers.	30
Figura 10: Erlenmeyers na mesa agitadora.	31
Figura 11: Bagaço de cana-de-açúcar in natura inatura.	34
Figura 12: Bagaço de cana-de-açúcar após lavagem.	34
Figura 13: Resultados para o teste de hidrólise ácida do bagaço de cana-de-açúcar utilizando diferentes concentrações de ácido sulfúrico.	35
Figura 14: Gráfico da relação da massa de adsorvente com a concentração final dos íons em solução.	37
Figura 17: Correlação $1/Q_e$ versus $1/C_e$ o íon Pb^{2+}	45
Figura 18: Correlação $1/Q_e$ versus $1/C_e$ o íon Cr_T	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Concentrações dos íons nos filtrados obtidos do processo de hidrólise, com diferentes concentrações de H ₂ SO ₄ .	35
Tabela 2: Efeito da remoção da concentração de biossorvente na remoção de íons metálicos.	37
Tabela 3: Valores finais de concentração de íons encontrados para cada tempo de coleta pré-determinado.	39
Tabela 4: Parâmetros para obtenção dos coeficientes angulares e lineares da isoterma de Langmuir, para o íon Cd ²⁺ .	44
Tabela 5: Parâmetros para obtenção do R _L , faixa de R _L , classificação e significado do processo de adsorção para o íon Cd ²⁺ .	44
Tabela 6: Parâmetros para obtenção dos coeficientes angulares e lineares da isoterma de Langmuir, para o íon Pb ²⁺ .	46
Tabela 7: Parâmetros para obtenção do R _L , faixa de R _L , classificação e significado do processo de adsorção para o íon Pb ²⁺ .	46
Tabela 8: Parâmetros para obtenção dos coeficientes angulares e lineares da isoterma de Langmuir, para o íon Cr _T ⁻ .	48
Tabela 9: Parâmetros para obtenção do R _L , faixa de R _L , classificação e significado do processo de adsorção para o íon Cr _T ⁺ .	48

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. CANA-DE-AÇÚCAR	15
2.1 CARACTERÍSTICAS ESTRUTURUAIS DO BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR	16
2.1.1 Pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar	19
3. METAIS PESADOS	20
4. ADSORÇÃO.....	22
4.1 FATORES QUE INFLUENCIAM O PROCESSO DE ADSORÇÃO.....	23
4.1.1 Propriedades do adsorvato e do adsorvente	23
4.1.2 Efeito do pH na adsorção	23
4.2 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	24
4.3 MODELO DE ISOTERMA DE ADSORÇÃO.....	24
5. UTILIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO COMO ADSORVENTE	27
5.1 MATERIAIS E REAGENTES.....	27
5.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	28
6. MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
6.1 PREPARO DO ADSORVENTE: BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	29
6.2 PREPARO DAS SOLUÇÕES CONTENDO OS ÍONS METÁLICOS	29
6.3 TEOR DE METAIS	30
6.4 HIDRÓLISE ÁCIDA DO BAGAÇO DE CANA DE AÇUCAR	30
6.5 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO BIOSSORVENTE NA REMOÇÃO DE ÍONS METÁTICOS.....	31
6.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	32
6.7 ISOTERMA DE LANGMUIR.....	33
7. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	34
7.1 PREPARO DO ADSORVENTE	34
7.2 HIDRÓLISE ÁCIDA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	34
7.3 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE BIOSSORVENTE NA REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS	36
7.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	38
7.5 ISOTERMA DE LANGMUIR.....	41
8. CONCLUSÃO.....	49
REFERÊNCIAS.....	50

1. INTRODUÇÃO

A produção de cana-de-açúcar no Brasil se concentra nas regiões Centro-Sul e Nordeste, mas o estado de São Paulo localizado na região Sudeste do país é onde se concentra a maior parte das usinas e as maiores áreas de plantio de cana-de-açúcar, além de ser o maior produtor nacional, responsável por quase 60% da cana-de-açúcar brasileira (SILVA; SILVA, 2012).

Segundo levantamento realizado pela CONAB (Companhia Nacional de Abastecimento), a produção de cana-de-açúcar no Brasil estimada para safra 2017/18, é de 646,4 milhões de toneladas. A área a ser colhida está estimada em 8,77 milhões de hectares sendo a produção de açúcar estimada em 39,99 milhões e a de etanol 26,12 bilhões de litros.

Um dos resíduos da produção de açúcar e etanol é bagaço sendo este uma das importantes fontes de energia renovável das unidades industriais de cana-de-açúcar, utilizado na produção de energia elétrica denominada bioeletricidade, em que parte é utilizada para o atendimento da própria unidade industrial e o excedente exportado para rede de distribuição (RAMOS; NACHILUK, 2017).

Dentre os vários poluentes existentes, os metais pesados têm recebido atenção especial, uma vez que são extremamente tóxicos quando estão acima das concentrações permissíveis para uma grande variedade de organismos (BARROS et al., 2006).

Os tratamentos convencionais dos efluentes contaminados com metais pesados envolvem processos físico-químicos de floculação e/ou precipitação, eletrólise e cristalização. Estes processos são caros e produzem novos resíduos, que muitas vezes se utilizam de substâncias tóxicas como agentes complexantes, e que inviabilizam a possibilidade da reciclagem ou recuperação destes metais (BARROS et al., 2006).

A biossorção é definida como a remoção de espécies, compostos e particulados metálicos de uma solução por um biossorvente (material biológico) (CALFA, 2007).

A alta produção de cana-de-açúcar no Brasil junto à procura de soluções viáveis para remoção de metais pesados da água torna o bagaço da cana-de-açúcar um poderoso meio alternativo para o devido fim.

Assim, o objetivo deste trabalho é avaliar o potencial do bagaço de cana-de-açúcar, como bioissorvente usando soluções sintéticas aquosas contendo íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr_T , bem como verificar o processo de bioissorção com relação à dose de bioissorvente, a cinética de adsorção e a isoterma de adsorção, segundo Langmuir.

2. CANA-DE-AÇÚCAR

A cana-de-açúcar é típica de climas tropicais e subtropicais, por isso não se adaptou bem nas regiões européias, foi nas Américas que encontrou seu melhor desenvolvimento. No Brasil foi introduzida por Martim Afonso de Souza em 1533, sendo fundado o primeiro engenho para produzir açúcar na Capitania de São Vicente, próximo à cidade de Santos, no estado de São Paulo (SILVA; SILVA, 2012).

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar sendo de grande importância para o agronegócio brasileiro. O aumento da demanda mundial por etanol, oriundo de fontes renováveis torna o país promissor para exportação da cana-de-açúcar, visto que possui grandes áreas cultiváveis e condições edafoclimáticas favoráveis ao plantio (CONAB, 2017).

A energia (elétrica, mecânica e térmica) utilizada nas indústrias para o processamento da cana-de-açúcar é suprida por um sistema de co-geração que usa somente o bagaço como fonte energética; a usina é assim auto-suficiente e em geral pode ter excedentes de energia (MACEDO, 2007).

O bagaço de cana-de-açúcar é a principal biomassa utilizada em países tropicais por ser um material de grande disponibilidade em destilarias sem custo adicional. Devido ao seu alto conteúdo de carboidratos, o bagaço tem grande potencial para gerar etanol combustível e outros produtos (GARCIA, 2009). É constituído de celulose, polioses e lignina e assim como outros materiais lignocelulósicos pode ser utilizado na produção de polpas celulósicas, dos quais pode se obter diversos produtos como, por exemplo, a carboximetilcelulose (CMC), amplamente usada na indústria alimentícia e de perfumaria (MACHADO, 2000).

A quantidade de bagaço de cana obtida no Brasil é de aproximadamente 280 Kg.ton⁻¹ de cana-de-açúcar moída. Há uma estimativa que a cada ano sejam produzidos de 5 a 12 milhões de toneladas desse material, o que corresponde a cerca de 30% do total de cana-de-açúcar moída (SANTOS, 2005).

2.1 CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAS DO BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR

O bagaço de cana-de-açúcar é um material lignocelulósico constituído principalmente de três componentes: celulose, hemicelulose e lignina (GOUVEIA et al, 2009). A celulose é um polímero de glicose, a hemicelulose trata-se de cadeias ramificadas de açúcares, na maioria aldopentoses, principalmente xilose e a lignina um polímero de fenilpropano, essa constituição é encontrada na proporção aproximada de 50:30:20 (MORAES, 2010).

A estrutura da celulose e sua composição podem ser observadas na Figura 1.

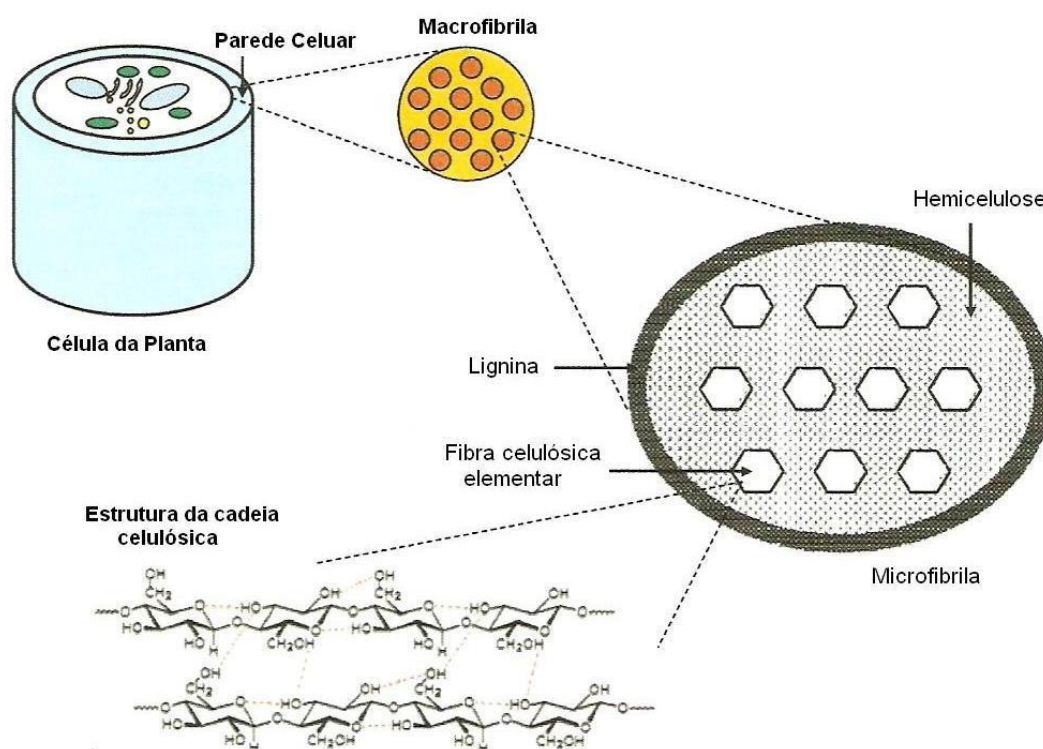


Figura 1: Complexo lignocelulósico (In: MORAES, 2010, p.25).

A celulose (Figura 2) é um biopolímero linear de glicose, cujas unidades glicosídicas são unidas por ligações β -1,4 permitindo assim uma disposição de 180° entre suas moléculas de glicose, tornando assim a cadeia de celulose uma macromolécula linear (MORAES, 2010).

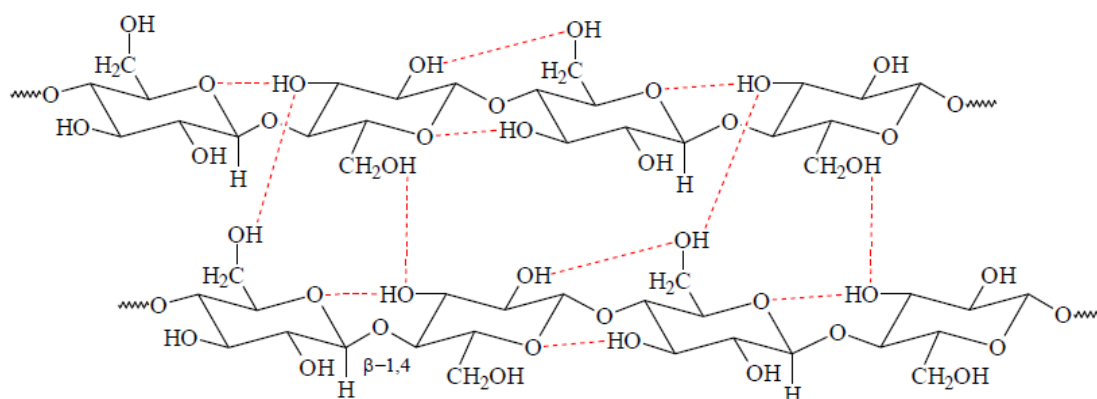


Figura 2: Estrutura da cadeia celulósica (In: MORAES, 2010, p.21).

A lignina (Figura 3) é responsável pela rigidez da parede celular dos vegetais, funciona como um agente permanente de ligação entre as células, conferindo resistência ao impacto, compressão e dobra (MOUTTA, 2009).

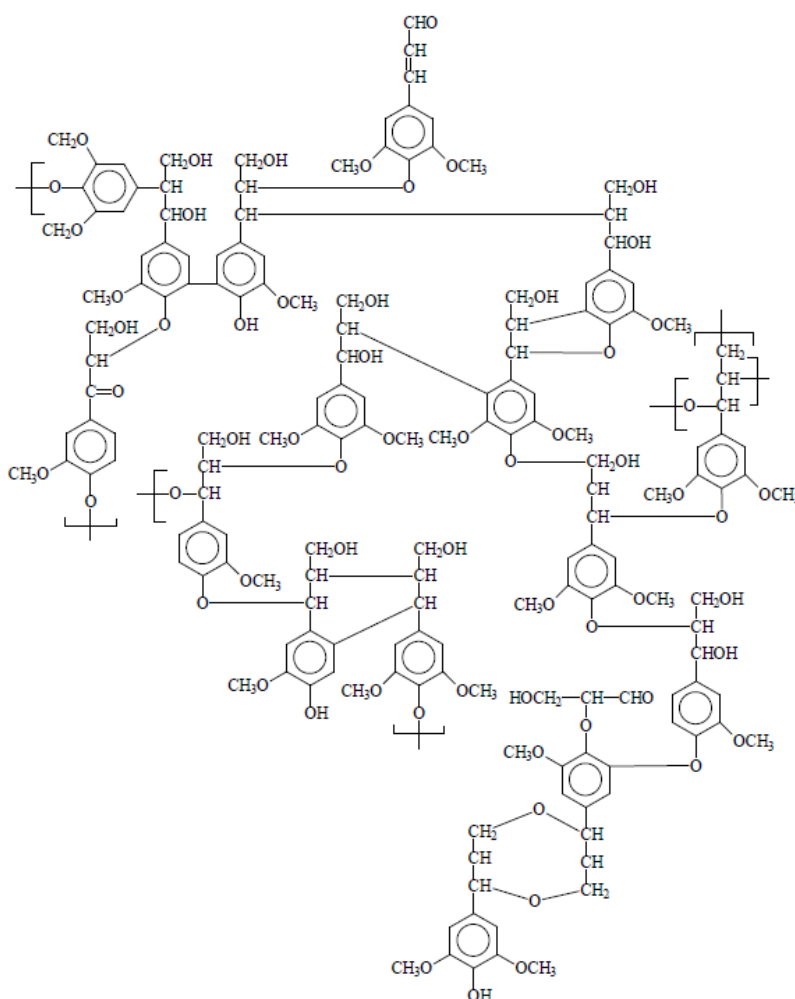


Figura 3: Estrutura proposta para a lignina (In: MORAES, 2010, p.23).

Trata-se de uma macromolécula amorfa, altamente complexa e ramificada tridimensionalmente, que resulta da condensação dos álcoois hidroxicinâmicos: p-cumarílico (A), coniferílico (B) e sinapílico (C) (MORAES, 2010) (Figura 4).

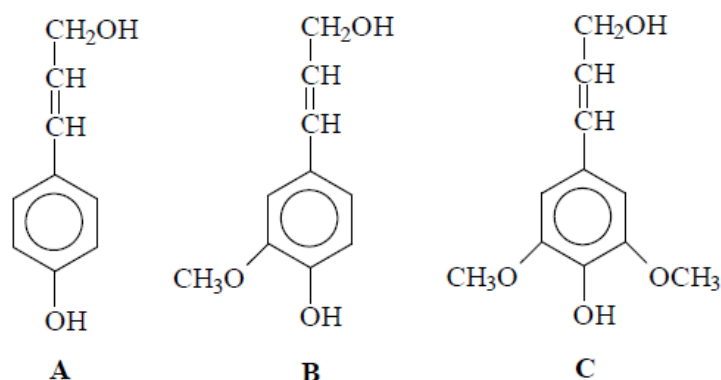


Figura 4: (A) p-cumarílico, (B) coniferílico e (C) sinapílico (In: MORAES, 2010, p.24).

A lignina da parede celular das plantas está sempre associada com a hemicelulose, não só por interação física como também por interação química (ligações covalentes). Sendo assim, a hemicelulose que envolve as fibras da celulose é revestida externamente por este composto fenólico que têm alta resistência ao ataque químico ou enzimático (MOUTTA, 2011).

A hemicelulose, também chamada de poliose, é uma mistura de diferentes polissacarídeos, cuja composição depende do tipo de planta. São classificadas em xilanas, glucomanas e galactanas, conforme os açúcares presentes na cadeia principal do polímero (MORAES, 2010). Ela é considerada o segundo complexo orgânico mais abundante nos vegetais, presente em todas as camadas da parede celular, mais concentrado principalmente nas camadas, primária e secundária, entrelaçado com as fibras de celulose (MOUTTA, 2011).

No bagaço de cana-de-açúcar consiste principalmente de xilanas (Figura 5), um homopolímero unido por ligações β -1,4 de xilose, podendo apresentar arabinose, galactose, ácido 4-O-metilglucurônico e grupos acetilados ligados à cadeia principal (MORAES, 2010).

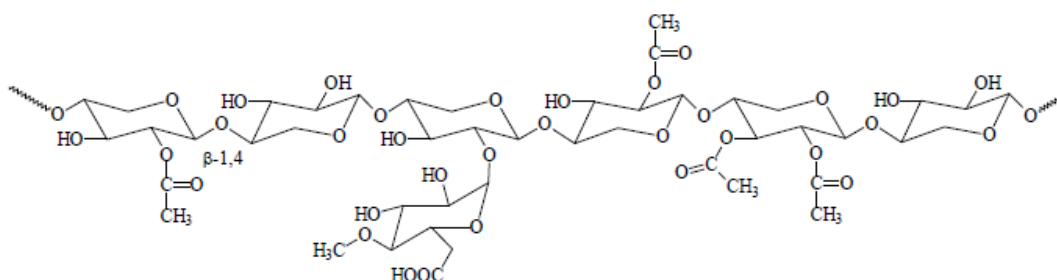


Figura 5: Estrutura da O-acetil-(4-O-metilglucurônico)-xilana (In: MORAES, 2010, p.22).

2.1.1 Pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar

Os tratamentos físicos geralmente são empregados como um primeiro estágio na abertura da rede lignocelulósica para daí se aplicar um tratamento hidrolítico químico (ácido ou alcalino) ou biológico (com enzimas ou células). Entre os tratamentos físicos estão, por exemplo, a moagem, trituração ou esfrelamento mecânico e explosão com vapor (MOUTTA, 2011).

O pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar elimina a recalcitrância dos materiais lignocelulósicos, pois rompe a parede celular e diminui a cristalinidade da celulose e a associação com a lignina (Figura 6), permitindo maiores acessos à macroestrutura da biomassa levando a um conseqüente aumento da suscetibilidade da celulose ao ataque enzimático (MORARES, 2010).

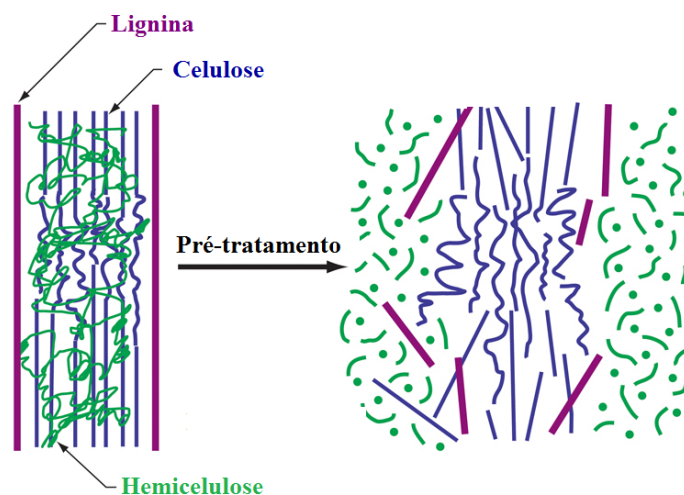


Figura 6: Rompimento dos constituintes da biomassa após pré-tratamento (In: MORAES, 2010, p.27).

3. METAIS PESADOS

Metal pesado é o termo aplicado a um grupo heterogêneo de elementos, incluindo metais, semimetais e não metais que possuem número atômico maior que 20 ou peso específico maior que 5g.cm^{-3} . Essa definição é aplicada a elementos como cádmio, cromo, cobre, mercúrio, níquel, chumbo e zinco, cuja presença está normalmente associada a problemas relacionados com a poluição e toxicidade (SILVA et al., 2014).

O maior resíduo contaminante de solos, plantas e animais no ecossistema são os metais pesados. É importante estudá-los, pois possuem intensos efeitos tóxicos ao homem e outros seres vivos, assim como sua ampla liberação no ambiente (PALLU, 2006).

Os cátions de metais pesados, mesmo em concentrações reduzidas, lançados num corpo receptor, como por exemplo, em rios, mares e lagoas, ao atingirem as águas de um estuário sofrem o efeito denominado Amplificação Biológica. Este efeito ocorre em virtude desses compostos não integrarem o ciclo metabólico dos organismos vivos sendo assim armazenada por ele e em consequência, sua concentração é extraordinariamente ampliada nos tecidos dos seres vivos que integram a cadeia alimentar do ecossistema (AGUIAR; NOVAES, 2002).

Metais pesados em excesso podem causar muitas doenças e sérios problemas fisiológicos devido a seu efeito acumulativo no corpo humano. Resíduos contendo cádmio, cromo, manganês e níquel possuem alto poder de contaminação e atingem facilmente lençóis freáticos ou mesmo reservatórios e rios. O contato com a pele pode causar dermatite alérgica e, mais raramente, provocar ulcerações na pele formando cicatrizes, perfurações do septo nasal, câncer, distúrbios afetivos, irritações neuromusculares, cefaleia, náuseas e desmaios (JIMENEZ; DAL BOSCO; CARVALHO, 2004).

No ser vivo, os dois principais mecanismos de ação dos metais pesados são a formação de complexos com os grupos funcionais das enzimas, prejudicando o perfeito funcionamento do organismo, e a combinação com as membranas celulares, perturbando ou impedindo completamente (em alguns casos), o transporte de substâncias essenciais, tais como os íons Na^+ , K^+ e substâncias orgânicas (AGUIAR; NOVAES, 2002).

A atividade industrial é uma contribuinte para o aumento significativo nas concentrações de íons metálicos em águas, representando uma importante fonte de contaminação dos corpos aquáticos, principalmente quando considerado que tais íons podem ser disseminados via cadeia alimentar (JIMENEZ; DAL BOSCO; CARVALHO, 2004). Os metais pesados presentes nos efluentes industriais podem reduzir a capacidade autodepurativa das águas aumentando assim a demanda bioquímica de oxigênio (DBO), devido à ação tóxica que eles exercem sobre os microorganismos. Esses são responsáveis pela recuperação das águas, através da decomposição dos materiais orgânicos que nelas são lançadas (AGUIAR; NOVAES, 2002).

Os tratamentos de efluente contendo metais pesados envolvem processos físico-químicos de precipitação, troca-iônica, adsorção e extração por solventes, dentre outros. No entanto, são técnicas inadequadas para a descontaminação de grandes volumes devido ao custo de extração resultante do processo e à baixa eficiência operacional. (SILVA et al., 2014).

4. ADSORÇÃO

A contaminação química da água a partir de uma ampla gama de poluentes orgânicos e inorgânicos, tais como metais tóxicos, ânions, entre outros, desencadeou a necessidade de desenvolver tecnologias com a intenção de remover esses poluentes encontrados em resíduos líquidos e gasosos. A adsorção aparece então como um dos métodos mais populares para este fim, ganhando importância como um processo de separação e purificação nas últimas décadas (NASCIMENTO et al., 2014).

Devido a isso, aumentaram-se as buscas por novos materiais adsorventes economicamente viáveis e renováveis, entre eles os materiais lignocelulósicos como o bagaço da cana-de-açúcar (OLIVEIRA et al., 2015).

A adsorção (também conhecida como operação unitária) trata-se de um processo capaz de concentrar qualquer espécie química em uma região interfacial que separa duas fases, sendo que essa espécie pode ser iônica (ou não iônica), polar (ou não polar), monoatômica (ou poliatômica) (BANDEIRA, 2007).

A espécie que se acumula na interface do material é chamada de adsorvato; e a superfície sólida no qual o adsorvato se acumula de adsorvente (RUTHVEN, 1984).

Os processos que envolvem a separação por adsorção estão baseados em três mecanismos distintos: o mecanismo estérico, o mecanismo de equilíbrio e o mecanismo cinético. Para o mecanismo estérico, o adsorvente possui dimensão característica que seleciona moléculas capazes de entrar, excluindo as demais. Para o mecanismo de equilíbrio, existem as habilidades dos diferentes sólidos para acomodar diferentes espécies de adsorvatos, que são adsorvidos, preferencialmente, a outros compostos. Enquanto o cinético baseia-se na difusividade das diversas espécies nos poros adsorventes (DO, 1998).

4.1 FATORES QUE INFLUENCIAM O PROCESSO DE ADSORÇÃO

Os fenômenos de adsorção são resultantes de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química. A área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio são assim fatores que influenciam o processo de adsorção (NASCIMENTO et al., 2014).

4.1.1 Propriedades do adsorvato e do adsorvente

Para o adsorvente, a capacidade e a taxa de adsorção dependem da área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros, dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material precursor (DOMINGUES, 2005). Enquanto que para o adsorvato, o tamanho da espécie é importante, por exemplo, quando a taxa de adsorção é dependente do transporte intraparticular, assim como há uma forte influência a respeito da polaridade do adsorvato, uma vez que uma espécie polar terá maior afinidade para o solvente ou para o adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014). Inclui-se também solubilidade e acidez ou basicidade do meio (CONNEY, 1999).

4.1.2 Efeito do pH na adsorção

O pH afeta a adsorção pois determina o grau de distribuição das espécies químicas. Esse efeito pode ser intensificado dependendo da natureza do adsorvente, uma vez que as cargas da superfície do adsorvente dependem da sua composição e das características da superfície (NASCIMENTO et al., 2014).

4.2 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

O equilíbrio de adsorção é um requisito importante para extrair informações relevantes sobre um projeto e análise de um processo de separação por adsorção. Quando uma quantidade determinada de adsorvente (sólido) entra em contato com um dado volume de adsorvato (líquido contendo um soluto adsorvível), a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado, ou seja, até o momento que a concentração de soluto na fase líquida permaneça constante (NASCIMENTO et al., 2014).

4.3 MODELO DE ISOTERMA DE ADSORÇÃO

A avaliação da adsorção é realizada quantitativamente através de isotermas de adsorção. Essas isotermas de adsorção nada mais são que gráficos que se apresentam de várias formas fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção, pois mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase líquida e a concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura (GOMES, 2011).

A análise de diversas formas de isotermas permite informações extremamente relevantes sobre processos de adsorção. Uma isoterma linear, por exemplo, diz que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. A isoterma favorável por sua vez nos diz que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida (NASCIMENTO et al., 2014). A figura 7 nos mostra algumas formas de isotermas.

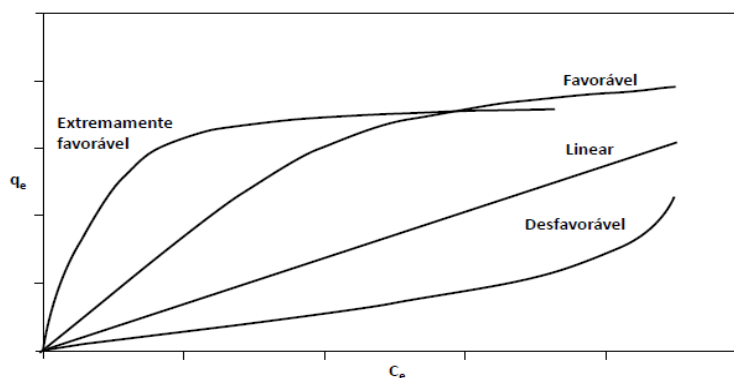


Figura 7: Formas possíveis de isoterma de adsorção (In: NASCIMENTO et al., 2014, p.26).

Muitas equações de isotermas foram propostas com dois ou mais parâmetros para ajustar os dados experimentais sobre os valores de capacidade de absorção versus concentração de adsorvato no equilíbrio, porém uma das mais usadas é a de Langmuir, pois é capaz de prever a capacidade máxima de adsorção do material e descrever o comportamento dos dados experimentais (MELO, 2012).

De acordo com Nascimento et al. (2014), para obter uma isoterma de adsorção adiciona-se a uma massa de adsorvente em um determinado volume, uma série de concentrações iniciais diferentes e conhecidas. Quando o equilíbrio de adsorção é atingido, tem-se a concentração final de soluto na solução em equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente, podendo assim construir um gráfico de q_e versus C_e como ilustrado na Figura 8.

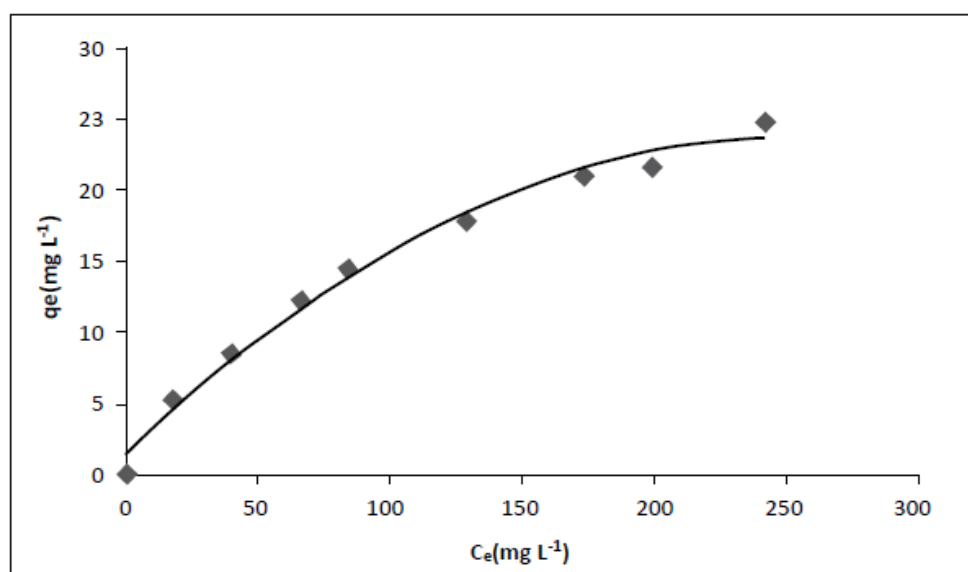


Figura 8: Exemplo de isoterma de adsorção (In: NASCIMENTO et al., 2014, p.24).

A adsorção de acordo com a teoria de Langmuir pressupõe que haja sítios específicos e homogêneos na superfície do adsorvente, sendo cada sítio responsável pela adsorção de apenas uma molécula, não podendo ocorrer nenhuma adsorção adicional (DOTTO et al., 2011).

Existe um indicativo muito usado no modelo de Langmuir chamado de fator de separação (R_L) o qual é calculado utilizando a capacidade máxima de adsorção e a constante de interação adsorvato/adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014). Valores de R_L maiores que

1 indicam que o processo é desfavorável, para R_L igual a 1 se têm uma isoterma linear, R_L entre 0 e 1 indica que o processo é favorável e R_L igual a 0 indica que o processo é irreversível (DOTTO et al., 2011).

5. UTILIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO COMO ADSORVENTE

É de fundamental importância à experimentação no Ensino de Química, pois as dificuldades dos alunos em compreender os conteúdos de química podem ser superadas através desse método. Possibilitando um estudo mais prazeroso e contribuindo com o aumento do conhecimento científico aplicado no cotidiano do educando (SALESSE, 2012).

O ensino de Ciências em qualquer modalidade ou nível necessita de uma forma de relacionar a teoria e a prática, tendo como objetivo a busca por uma interação entre o conhecimento científico que se aborda em sala de aula e o senso comum preestabelecido pelo próprio estudante (SANTOS, 2014).

A composição química e área superficial do carvão ativado apresenta uma propriedade importante chamada de adsorção, que consiste na retenção de substâncias líquidas, gasosas ou dissolvidas em sua superfície (MIMURA; SALES; PINHEIRO, 2010).

Esse experimento consiste em realizar filtrações simples com o uso de carvão ativado para verificar a remoção de cor e odor dos materiais por meio da adsorção.

5.1 MATERIAIS E REAGENTES

Para a realização desse experimento serão necessários os seguintes materiais:

- ◆ 2 funis de vidro;
- ◆ 2 tubos de ensaio;
- ◆ Estante de tubo de ensaio;
- ◆ Papel de filtro;
- ◆ Béquero de 250 mL;
- ◆ Vinagre;
- ◆ Refresco em pó de uva ou morango;
- ◆ Carvão ativado granulado (pode ser obtido em lojas de produtos aquáticos ou em casas de materiais de construção);
- ◆ Colher.

5.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para realizar o experimento siga os seguintes passos:

- ◆ Coloque o tubo de ensaio na estante de tubos e no topo do tubo de ensaio encaixe o funil. Coloque o papel filtro no funil e com ajuda da colher preencha o funil com carvão ativado granulado;
- ◆ Prepare o refresco em pó com água conforme indicado no rótulo da embalagem e coloque no béquer de 250 mL;
- ◆ Despeje o suficiente de refresco no funil com papel filtro para não transbordar o tubo de ensaio;
- ◆ Repita o procedimento trocando o refresco em pó por vinagre;
- ◆ Compare a cor do refresco que foi filtrado com o refresco no béquer;
- ◆ Compare o odor do vinagre filtrado com o utilizado no experimento.

6. MATERIAIS E MÉTODOS

Os ensaios experimentais para avaliar o potencial biossorbitivo do bagaço da cana-de-açúcar foram realizados nas dependências dos laboratórios de análises da Faculdade Educacional do Município de Assis (FEMA) e no Laboratório de Análises Químicas, Microbiológicas e Controle Industrial (LACI) do Centro Tecnológico de Lins (CETEC).

O bagaço de cana-de-açúcar foi obtido de uma indústria sucroalcooleira localizada no interior do estado de São Paulo.

6.1 PREPARO DO ADSORVENTE: BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

O preparo consistiu em retirar a parte maciça do bagaço e dividi-la em pequenos pedaços para que se pudesse efetuar a lavagem em água corrente até retirar todo o açúcar residual presente. Em seguida colocou-se para secar em estufa de ar forçado à 50° C durante um período de 60 horas.

6.2 PREPARO DAS SOLUÇÕES CONTENDO OS ÍONS METÁLICOS

As soluções de íons metálicos foram preparadas a partir de diluições de soluções estoque com água ultrapura do sistema Millipore Milli-Q.

Foram preparadas soluções estoque à 100 mg/L e 1000 mg/L dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} , a partir dos sais $\text{CdCl}_2 \cdot 2 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ p.a.; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ p.a. e $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ p.a.

A partir das soluções estoque foram preparadas soluções de concentração mista dos íons, com concentrações finais de 1 mg/L de cada íon para o teste hidrólise ácida, à 10 mg/L para os testes de capacidade de biossorção, eficiência de remoção do biossorvente e para cinética de adsorção. Para montagem da isoterma de Langmuir, foi utilizada solução mista de íons nas concentrações de 10, 20, 30, 40 e 50 mg/L preparadas a partir de diluições realizadas utilizando a solução estoque de 1000 mg/L

6.3 TEOR DE METAIS

Após os respectivos testes de adsorção, o resíduo foi separado por filtração e, o teor dos metais estudados no filtrado, foi determinado por espectrofotometria de absorção atômica (EAA) com forno de grafite, seguindo o que é preconizado no método 3113 B, da 22ª ed. do Standard Methods for Water and Wastewater (SMWW), sendo neste o limite de quantificação para Cd^{2+} de 0,001mg/L, Pb^{2+} 0,005mg/L e Cr_{total} 0,01 mg/L.

6.4 HIDRÓLISE ÁCIDA DO BAGAÇO DE CANA DE AÇUCAR

O bagaço de cana-de-açúcar passou por um pré-tratamento utilizando ácido sulfúrico em 3 concentrações diferentes: 0,1M, 0,25M e 0,50M.

Pesou 5g de bagaço, transferiu-se para erlenmeyers de 500 mL e a eles adicionou-se 200 mL de solução de ácido nas concentrações acima descritas. A figura 9 mostra o bagaço de cana-de-açúcar dentro dos erlenmeyers contendo as soluções nas diferentes concentrações de ácido sulfúrico



Figura 9: Bagaço de cana-de-açúcar nos erlenmeyers.

Os erlenmeyers foram mantidos sob agitação a 20 rpm durante 24 horas, em mesa agitadora. Posteriormente com auxílio de uma peneira, realizaram-se sucessivas lavagens utilizando água deionizada, verificando a neutralização com auxílio de indicador

alaranjado de metila, adicionando-o a água das lavagens até atingir a coloração indicadora de neutralização. A figura 10 mostra os erlenmeyers na mesa agitadora.



Figura 10: Erlenmeyers na mesa agitadora.

Após neutralização as amostras foram colocadas em estufa de ar forçado por 24 horas a 40 °C.

Estas amostras hidrolisadas foram testadas quanto à capacidade de adsorção de íons a partir de uma solução de concentração 1mg/L. Aquela que apresentou maior adsorção foi escolhida para realização dos testes posteriores.

6.5 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO BIOSSORVENTE NA REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS

O efeito da concentração do bioissorvente (bagaço de cana hidrolisado) na remoção de íons metálicos em estudo foi utilizando solução dos íons em estudo em uma concentração inicial de 10mg/L. Foram pesados 0,5049g, 1,0133g e 1,5046g de bagaço, transferidos separadamente para erlenmeyers de 250mL. À estes adicionou-se 50mL da solução de íons descrita.

Os erlenmeyers foram mantidos sob agitação a 20 rpm durante 24 horas, em mesa agitadora, posteriormente a solução foi filtrada com auxílio de bomba de vácuo em filtro de membrana 0,45 μm .

As concentrações dos íons no filtrado foram determinadas como descrito no item 6.3 e a capacidade e a eficiência de bioissorção, de acordo com as Equações 1 e 2.

$$q = \frac{C_i - C_e}{m} \times V \quad (1)$$

$$E = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

Onde:

C_i = Concentração Inicial da Solução;

C_e = Concentração de Equilíbrio;

E = Eficiência de bioissorção;

q = Capacidade de bioissorção;

m = massa do bioissorvente;

V = Volume da solução aquosa com a espécie metálica em estudo;

6.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O estudo de cinética foi conduzido em sistema de batelada onde 0,5061g de bagaço de cana de açúcar hidrolisado à 0,25M de H_2SO_4 foi transferido para erlenmeyer de 500mL e adicionado de 300mL de solução de íons na concentração de 10mg/L.

O recipiente foi levado à agitação em 20 rpm na mesa agitadora, sendo que nos intervalos pré-determinados de 0, 10, 30, 60, 90 e 120 minutos, coletou-se 50mL da solução sobrenadante, que foi imediatamente filtrada em membrana 0,45 μm e armazenada para quantificação dos íons, conforme descrito em 6.3.

6.7 ISOTERMA DE LANGMUIR

As soluções para esse estudo foram preparadas com concentrações de 10, 20, 30, 40 e 50 mg.L⁻¹ de Cd²⁺, Pb²⁺ e Cr³⁺ à partir de diluições em soluções estoque de 1000mg/L.

Então 0,5g de bagaço hidrolisado à 0,1M foram acondicionados em erlenmeyers de 250mL. À cada um deles foram adicionados 100 mL de cada solução de íons, resultando em 5 frascos de reação.

As misturas foram mantidas sob agitação de 20 rpm durante 24 horas e após o intervalo de agitação foram filtradas com auxílio de uma bomba a vácuo em filtro de membrana 0,45 µm, e armazenada para quantificação dos íons, conforme descrito em 6.3., e analisadas segundo a isoterma de Langmuir.

7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.1 PREPARO DO ADSORVENTE

O preparo do bagaço de cana-de-açúcar seguiu a metodologia descrita em ALMEIDA (2015). As figuras 11 e 12 mostram o bagaço de cana-de-açúcar antes da lavagem e depois da lavagem.



Figura 11: Bagaço de cana-de-açúcar in natura. lavagem.



Figura 112: Bagaço de cana-de-açúcar após lavagem.

7.2 HIDRÓLISE ÁCIDA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

O efeito da concentração de ácido sulfúrico na adsorção de cátions foi estimado utilizando-se as concentrações de 0,1M, 0,25M e 0,50M do mesmo. A tabela 1 e a figura 13 apresentam os resultados das concentrações dos íons nos filtrados obtidos do processo de hidrólise ácida.

Concentração da solução de H ₂ SO ₄	Concentração inicial (mg/L) dos íons (Cd ²⁺ , Pb ²⁺ e Cr ³⁺)	Concentração final (mg/L) dos íons		
		Cd ²⁺	Pb ²⁺	Cr _T
0,1M	1,00	0,1806	< 0,005	< 0,01
0,25M	1,00	0,1693	< 0,005	< 0,01
0,50M	1,00	0,639	< 0,005	< 0,01

Tabela 1: Concentrações dos íons nos filtrados obtidos do processo de hidrólise, com diferentes concentrações de H₂SO₄.

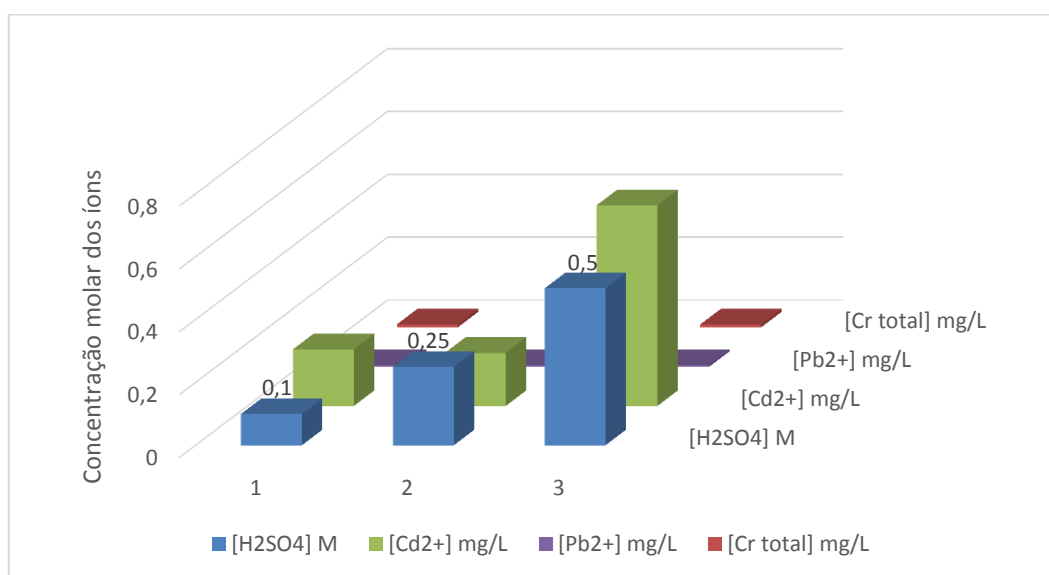


Figura 12: Resultados para o teste de hidrólise ácida do bagaço de cana-de-açúcar utilizando diferentes concentrações de ácido sulfúrico.

Dos resultados apresentados, observa-se que o maior índice de adsorção aconteceu quando se utilizou a solução de H₂SO₄ 0,25M dadas as menores concentrações do Cd²⁺ observadas. Para o bagaço hidrolisado com solução de ácido sulfúrico a 0,1M, o íon cádmio apresentou resultado de 0,1806 mg/L, resultado bem próximo ao bagaço hidrolisado a 0,25M. Os íons Pb²⁺ e Cr³⁺ (quantificado como Cr_T) apresentaram concentrações abaixo do limite de quantificação do aparelho.

Desta maneira escolheu-se a concentração de 0,25M de H₂SO₄ para hidrolisação do bagaço a ser utilizado nas metodologias subsequentes desta monografia.

MAHMOOD-UL-HASSAN et al. (2015) verificou a cinética de adsorção dos mesmos íons deste trabalho, em bagaço de cana de açúcar e palha de trigo, hidrolisados tanto por via ácida, como alcalina. Os tratamentos químicos aumentaram a capacidade de remoção dos metais muito provavelmente devido à hidrólise da hemicelulose. Durante a hidrólise, ocorrem liberações de açúcares monoméricos e oligômeros solúveis a partir da célula matriz para o hidrolisado, aumentando a porosidade e propriedades quelantes dos materiais vegetais e melhorando a capacidade de absorção de metal.

Anteriormente, WARTELLE e MARSHALL (2000) relataram que um material com mais lignina pode bloquear ou permitir pouca penetração para os sítios reativos, diminuindo a adsorção de íons metálicos.

7.3 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE BIOSSORVENTE NA REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS

A capacidade e a eficiência de biossorção, calculadas de acordo com as Equações 1 e 2, estão apresentadas na Tabela 2. Dela se observa que o íon Cd^{2+} apresentou melhor resultado para a menor massa utilizada (0,5049g) assim como para o íon Cr^{3+} . O íon Pb^{2+} por sua vez apresentou uma melhor capacidade de adsorção para 1,0133g de massa de bagaço de cana-de-açúcar hidrolisados a 0,25M e uma eficiência muito próxima quando comparado com a massa de 1,5046g.

É possível observar que a predominância na adsorção é do íon Cd^{2+} seguido pelo Pb^{2+} e por último o íon Cr^{3+} .

Massa de Bagaço (g)	Capacidade de adsorção (mg/g)		Eficiência de adsorção (%)	
	Íon	Valor	Íon	Valor
0,5049	Cd ²⁺	0,8541	Cd ²⁺	86,25
	Cr _t	0,2884	Cr _t	29,13
	Pb ²⁺	0,4486	Pb ²⁺	45,3
1,0133	Cd ²⁺	0,4086	Cd ²⁺	82,81
	Cr _t	0,1165	Cr _t	23,61
	Pb ²⁺	0,2701	Pb ²⁺	54,74
1,5046	Cd ²⁺	0,2772	Cd ²⁺	83,43
	Cr _t	0,0515	Cr _t	15,52
	Pb ²⁺	0,1776	Pb ²⁺	53,46

Tabela 2: Efeito da remoção da concentração de biossorvente na remoção de íons metálicos

Na figura 14 é apresentada as relações entre a massa de adsorvente com a concentração final de cada um dos íons na solução.

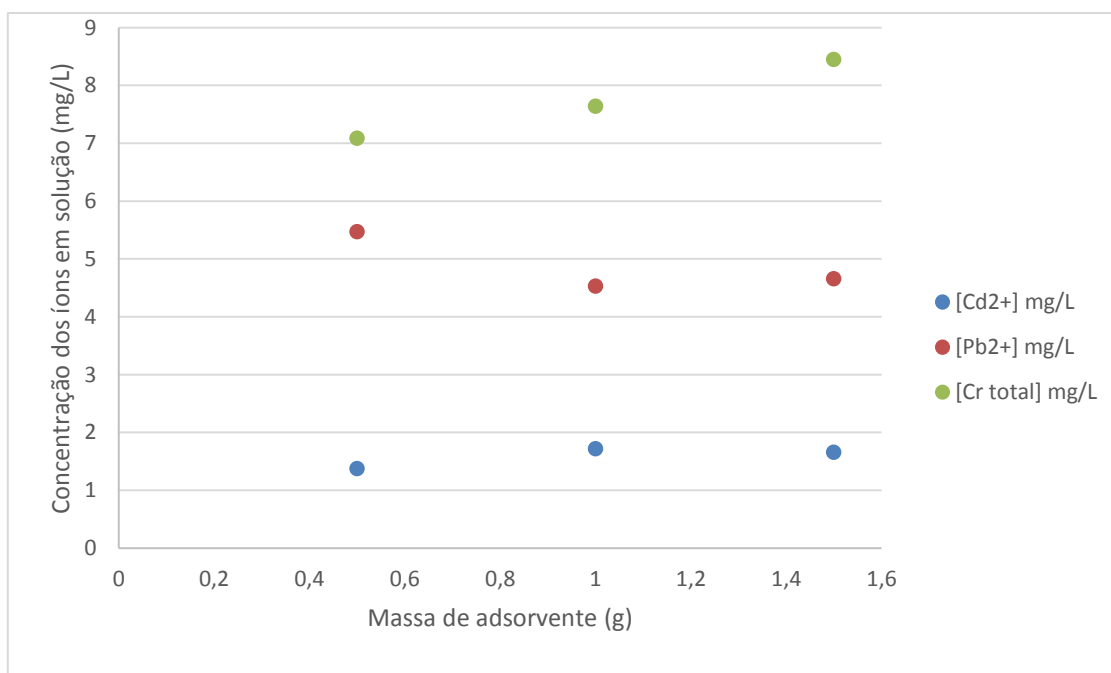


Figura 13: Gráfico da relação da massa de adsorvente com a concentração final dos íons em solução.

TIJANI et al (2011) colocou que o aumento na capacidade de adsorção de metal, com o aumento das concentrações iniciais de metal pode ser devido à maior probabilidade de colisão entre íons metálicos e as partículas adsorventes. Neste trabalho observou-se que a taxa de adsorção foi proporcional à massa para o Pb^{2+} . Em relação ao Cd^{2+} , não foram observadas grandes variações em relação à massa de adsorvente. Já para o Cr_t quando aumentou-se a massa, diminui a eficiência de adsorção.

A variação na extensão da adsorção também pode ser devida ao fato de que, inicialmente, todos os locais na superfície do adsorvente estavam vazios e o gradiente de concentração do soluto era relativamente alto. Embora altas concentrações iniciais levem a um aumento na afinidade dos íons metálicos em direção aos sítios ativos, em baixas concentrações, os sítios de adsorção pegariam o metal disponível mais rapidamente (SAIFUDDIN et al. 2005).

O efeito da dosagem de adsorvente na adsorção de cádmio e chumbo foi estudada por ANWAR et al. (2009), em cascas de banana. Foi verificado que a adsorção é altamente dependente da quantidade de adsorvente adicionado e que as maiores remoções (89,2% e 85,3%) ocorreram para doses de 30g/L e 40g/L para cádmio e chumbo. De acordo com os autores isso era esperado pois com o aumento da concentração de adsorvente, mais superfícies ou, em outras palavras, mais sítios ativos ficam disponíveis para a adsorção do metal. A diminuição da eficiência em maior concentração de adsorvente poderia ser explicada como consequência de uma agregação parcial adsorvente, o que resulta em uma diminuição na área superficial para adsorção do metal.

7.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014).

Neste trabalho o estudo cinético foi avaliado para um tempo total de 120 minutos, recolhendo-se porções do sobrenadante no tempo 0 e nos intervalos 10, 30, 60, 90 e 120 minutos. Os dados do experimento podem ser observados na tabela.

Coleta (min)	Cd ²⁺ em solução (mg/L)	Cd ²⁺ adsorvido (mg/L)	% Cd ²⁺ removido	Pb ²⁺ em solução (mg/L)	Pb ²⁺ adsorvido (mg/L)	% Pb ²⁺ removido	Cr _t em solução (mg/L)	Cr _t adsorvido (mg/L)	% Cr _t removido
0	9,9870	0,013	0,13	9,6568	0,3432	3,432	9,1248	0,8752	8,752
10	8,9852	1,0148	10,148	9,1452	0,8548	8,548	9,4512	0,5488	5,488
30	9,1127	0,8873	8,873	8,4561	1,5439	15,439	8,4691	1,5309	15,309
60	7,4715	2,5285	25,285	8,0010	1,999	19,99	8,1547	1,8453	18,453
90	5,1235	4,8765	48,765	8,0095	1,9905	19,905	6,9987	3,0013	30,013
120	5,2045	4,7955	47,955	7,3278	2,6722	26,722	6,8963	3,1037	31,037

Tabela 3: Valores finais de concentração de íons encontrados para cada tempo de coleta pré-determinado.

A figura 15 ilustra a cinética de adsorção dos íons Cd²⁺, Cr_t e Pb²⁺ no intervalo de 0 a 120 minutos.

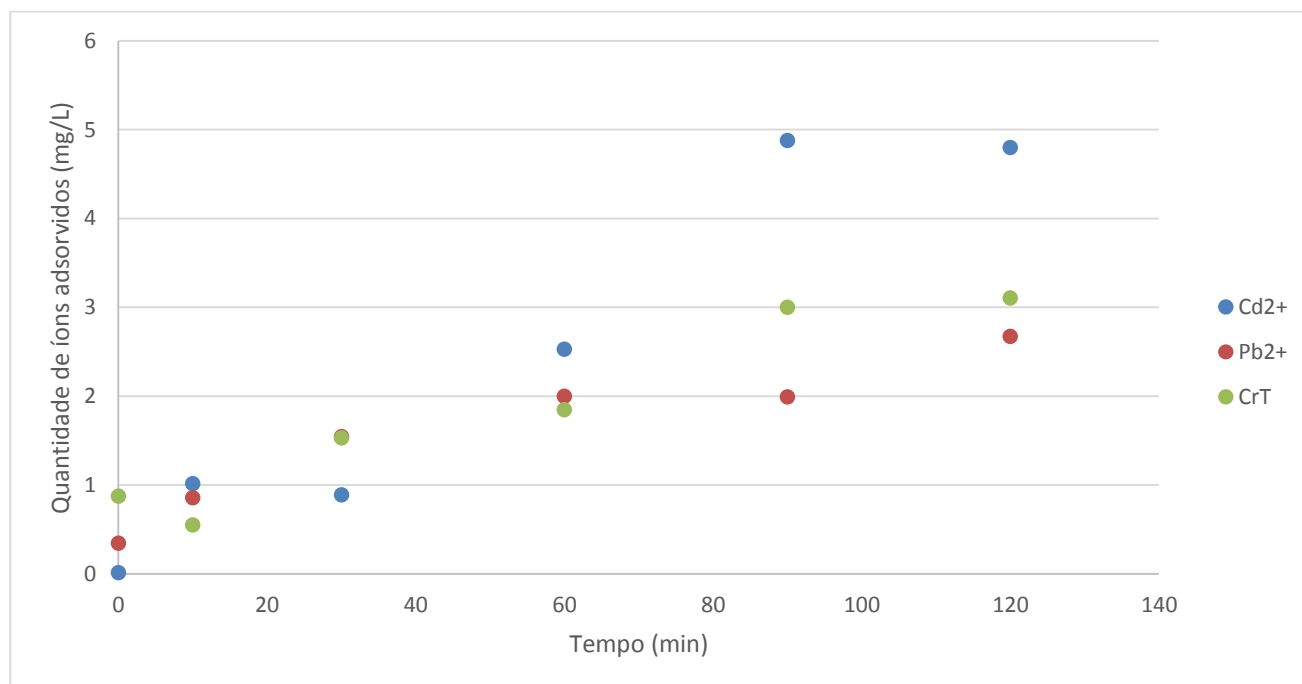


Figura 15: Concentração final versus tempo de coleta.

A cinética de adsorção, taxa de absorção de soluto controlada pelo tempo de residência, é uma característica importante na definição da eficiência de um processo de adsorção e de entendimento do comportamento do adsorvente.

Através da análise da figura 16 é possível observar que a taxa de remoção dos íons aumenta ao longo do tempo, havendo dois momentos em que o Cd^{2+} parece tender a um equilíbrio: entre 10 e 30 minutos e depois a partir de 90 minutos.

Para o Pb^{2+} o equilíbrio parece ocorrer após os 90 minutos. Já o Cr_t demonstra um aumento após 120 minutos de estudo cinético.

Sendo assim, melhores conclusões poderão ser retiradas em estudos cinéticos mais longos para que se possa observar o tempo de equilíbrio de adsorção dos íons estudados, nas condições empregadas neste trabalho.

A taxa de remoção do íon Cd^{2+} apresentou maior expressão a partir de 90 minutos de experimento onde a concentração do íon na solução caiu dos de 9,9870 mg/L iniciais para 5,1235mg/L, o que representa aproximadamente 49% de remoção.

O íon Pb^{2+} apresentou a maior remoção aos 120 minutos do estudo (aproximadamente 27%), sendo a mais baixa observada em relação aos outros íons estudados no mesmo intervalo.

Em relação ao Cr_t , assim como para o cádmio, a efetividade da remoção parece ocorrer a partir dos 90 minutos da cinética reacional (30%).

Cd, Cr e Pb tiveram sua cinética de adsorção estudada em bagaço de cana hidrolisada (MAHMOOD-UL-HASSAN et al., 2015), onde os autores verificaram um aumento rápido na sorção na fase inicial do estudo (20 min), quando os sítios de biossorção estão mais disponíveis e os íons dos metais poderiam interagir facilmente com os mesmos. No trabalho, a alta fase inicial de sorção foi seguida de um aumento gradual para se aproximar de um equilíbrio em cerca de 60 min, para o chumbo. Observação similar foi feita por NOELINE et al. (2005) quando se utilizou casca de banana como adsorvente. SERENCAM et al. (2013) observou um tempo de 60 minutos para que fosse atingido do tempo de equilíbrio para o cádmio, utilizando bagaço de *Morus alba L.*

Um fator relevante para a ordem de sorção de diferentes íons em um biossorvente, é o seu raio. De acordo com OLIVEIRA e GOMES (2006), o raio atômico dos elementos Cd, Cr e Pb é 152 pm, 129 pm e 146 pm respectivamente. Verificou-se pelos resultados desta

cinética, a sorção preferencial dos íons Cd^{2+} (152pm), depois Cr_t (129pm) e em último lugar o Pb^{2+} (146pm).

Verifica-se que a solubilidade dos sais utilizados neste estudo são respectivamente 114,1 g/100mL para o $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 61,4g/100mL para o $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ e 58,5 g/100mL para o $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION, 2018).

Observou-se que tanto raio, quanto solubilidade dos íons influenciam no processo adsorptivo, porém no intervalo estudado nesta cinética, não se conseguiu fazer uma correlação entre estas propriedades, demandando estudos mais detalhados ou mesmo com maior amplitude nas variáveis.

7.5 ISOTERMA DE LANGMUIR

O principal objetivo da isoterma é avaliar a capacidade da biomassa modificada para sequestrar metais pesados de uma solução aquosa. Isso foi feito pela caracterização do estado de equilíbrio do adsorvente funcionalizado que tinha sido deixado reagir com solução aquosa do metal de interesse (HOMAGAI, P.L., GHIMIRE, K.N., INOUE, K., 2009).

A sorção foi avaliada usando o modelo de Langmuir linearizado, representado pela Equação 3 (NASCIMENTO et. al, 2014), onde Q_e , que se refere à quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) e C_e à concentração da espécie química ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$). A partir do gráfico que correlaciona $1/Q_e$ versus $1/C_e$, pôde-se obter $1/K_L \cdot q_{\text{máx}}$, que é coeficiente angular e $1/q_{\text{máx}}$, que é o coeficiente linear da reta. Através desta equação, obteve-se também a relação C_e/Q_e .

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{q_{\text{max}}} * C_e + \frac{1}{K_L * q_{\text{max}}} \quad \text{Eq. (3)}$$

Os valores de $q_{\text{máx}}$ e K_L , foram obtidos do rearranjo dos valores dos coeficientes lineares e angulares, respectivamente, que posteriormente foram utilizados para calcular o fator de separação (R_L) pela Equação 4.

$$R_L = \frac{1}{[1+(K_L \cdot C_0)]} \quad \text{Eq. (4)}$$

O R_L é um indicativo muito usado no modelo de Langmuir, correspondente ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção. Na maioria das situações de adsorção, o adsorvato prefere a fase sólida à líquida e a adsorção é dita favorável, $0 < R_L < 1$. Quando $R_L > 1$, há o indicativo de que o soluto prefere a fase líquida à sólida. $R_L = 1$ corresponde a uma isoterma linear (NASCIMENTO et. al, 2005).

A tabela 4 traz os parâmetros para obtenção dos coeficientes angulares e lineares da isoterma de Langmuir, para o íon Cd^{2+} . e a Figura 16, apresenta a correlação $1/Q_e$ versus $1/C_e$ o íon Cd^{2+} , nas condições experimentais descritas.

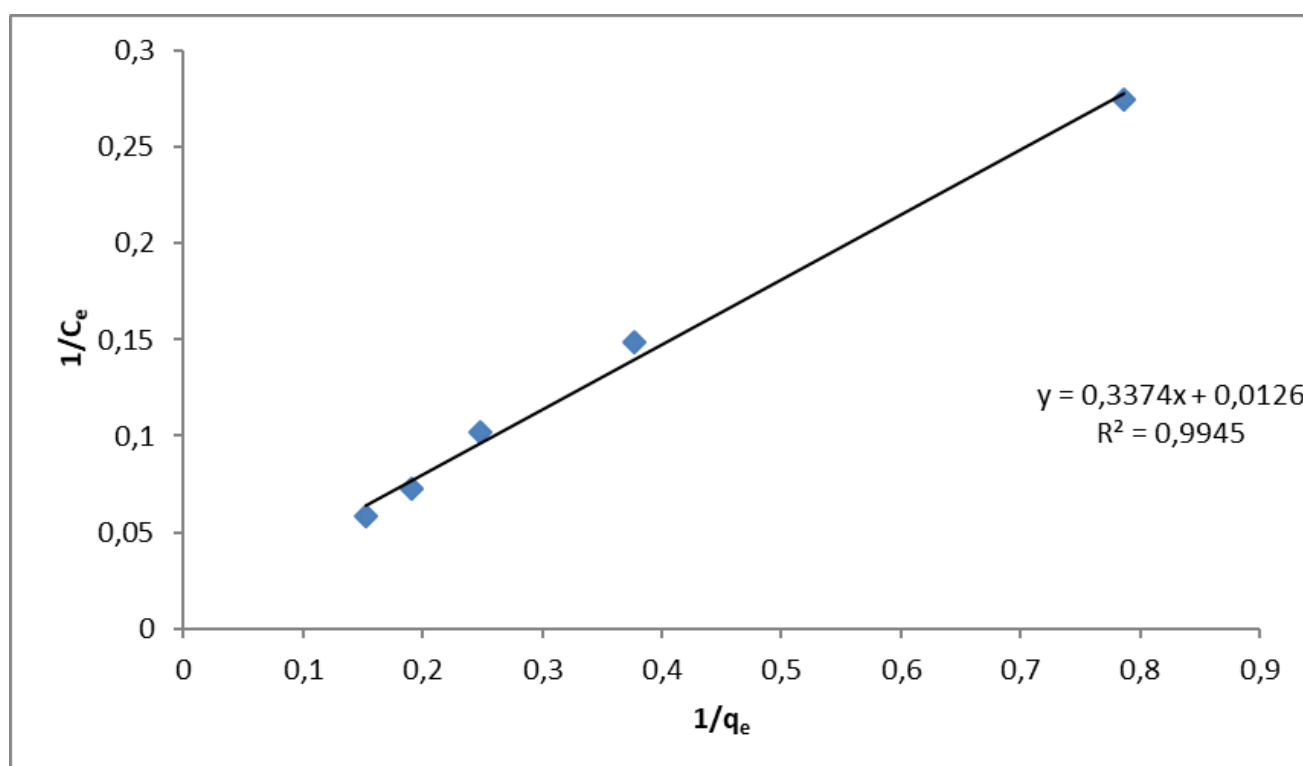


Figura 16: Correlação $1/Q_e$ versus $1/C_e$ o íon Cd^{2+} .

A tabela 5 traz os parâmetros para obtenção do R_L , faixa de R_L , classificação e significado do processo de adsorção pelo o íon Cd^{2+} , nas condições experimentais descritas.

A faixa de R_L obtida para o Cd^{2+} esteve entre 0,34 a 0,72, mostrando que nas condições experimentais, sua adsorção em bagaço de cana de açúcar, acidamente hidrolisado, foi favorável, ou seja, os íons tendem à se adsorver na fase sólida.

q_e	C_i (mol/L)	C_e (mol/L)	Massa de adsorvente (g)	Volume solução de íons (L)	C_e / Q_e	$1/q_e$	$1/C_e$	Coefficiente Angular ($1/q_e \times 1/C_e$)	Coefficiente Linear ($1/q_e \times 1/C_e$)
1,27136	10,0	3,6432	0,5	0,1	0,383304	0,786559	0,274484	0,3374	0,0126
2,65202	20,0	6,7399			0,422323	0,377071	0,14837		
4,03268	30,0	9,8366			0,461341	0,247974	0,101661		
5,23168	40,0	13,8416			0,511804	0,191143	0,072246		
6,57540	50,0	17,1230			0,55315	0,152082	0,058401		

Tabela 4: Parâmetros para obtenção dos coeficientes angulares e lineares da isoterma de Langmuir, para o íon Cd^{2+} .

$q_{máx}$	K_L	R_L	Faixa de R_L	Classificação	Significado
79,36508	0,037344	0,728097	0,34 a 0,72	Favorável	O adsorvato prefere a fase sólida, à líquida.
		0,572447			
		0,471624			
		0,400998			
		0,348770			

Tabela 5: Parâmetros para obtenção do R_L , faixa de R_L , classificação e significado do processo de adsorção para o íon Cd^{2+} .

A tabela 6 traz os parâmetros para obtenção dos coeficientes angulares e lineares da isoterma de Langmuir, para o íon Pb^{2+} e a Figura 17, apresenta a correlação $1/Q_e$ versus $1/C_e$, pelo o íon Pb^{2+} , nas condições experimentais descritas.

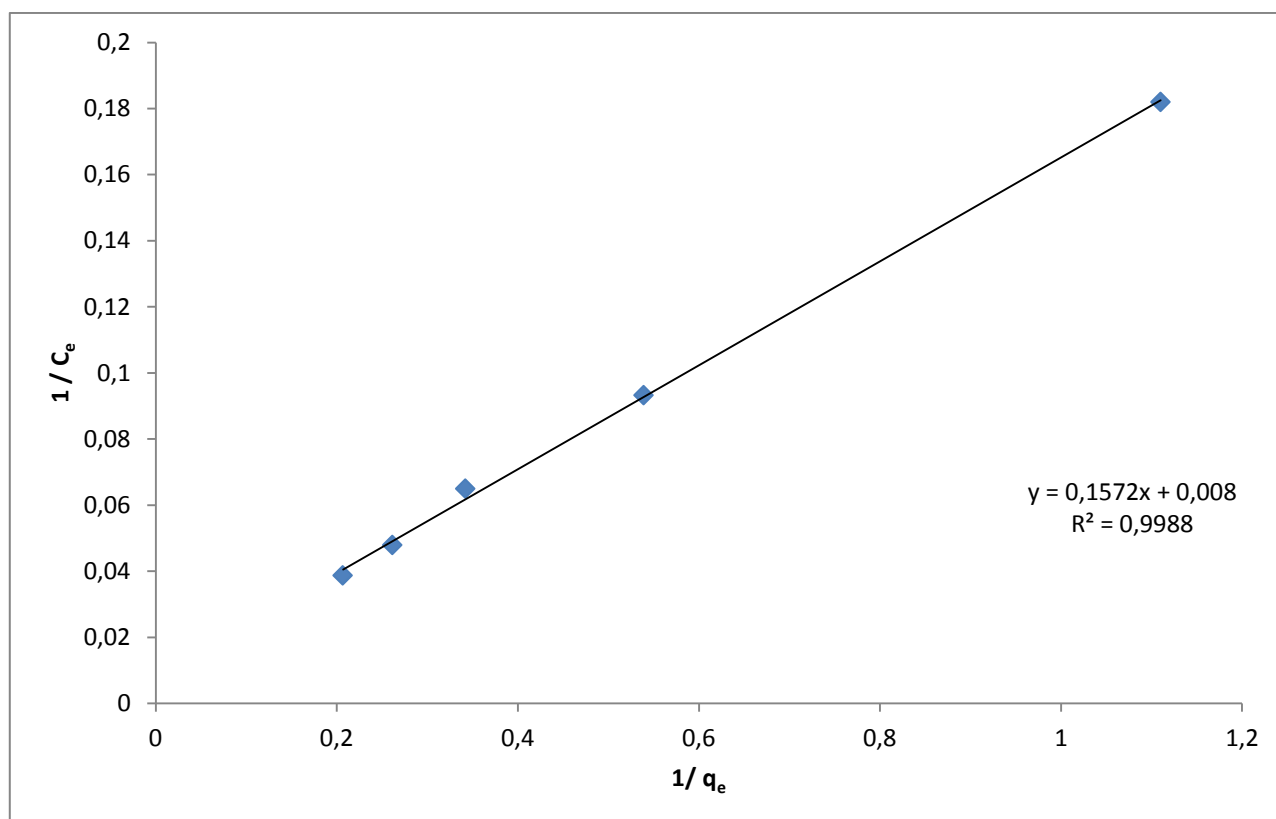


Figura 14: Correlação $1/Q_e$ versus $1/C_e$ o íon Pb^{2+} .

A tabela 7 traz os parâmetros para obtenção do R_L , faixa de R_L , classificação e significado do processo de adsorção pelo o íon Pb^{2+} , nas condições experimentais descritas.

A faixa de R_L obtida para o Pb^{2+} esteve entre 0,28 a 0,66, mostrando que nas condições experimentais, sua adsorção em bagaço de cana de açúcar, acidamente hidrolisado, foi favorável, ou seja, os íons tendem à se adsorver na fase sólida.

q_e	C_i (mol/L)	C_e (mol/L)	Massa de adsorvente (g)	Volume solução de íons (L)	C_e / Q_e	$1/q_e$	$1/C_e$	Coefficiente Angular ($1/q_e \times 1/C_e$)	Coefficiente Linear ($1/q_e \times 1/C_e$)
0,90082	10,0	5,49590	0,5	0,1	0,201167	1,110100	0,181954	0,1572	0,008
1,85476	20,0	10,7262			0,243010	0,539153	0,093230		
2,92230	30,0	15,3885			0,280308	0,342196	0,064984		
3,822312	40,0	20,8844			0,324275	0,261566	0,047883		
4,83386	50,0	25,8307			0,363846	0,206874	0,038714		

Tabela 6: Parâmetros para obtenção dos coeficientes angulares e lineares da isoterma de Langmuir, para o íon Pb^{2+} .

$q_{máx}$	K_L	R_L	Faixa de R_L	Classificação	Significado
125	0,050891	0,662732	0,28 a 0,66	FAVORÁVEL	O adsorvato prefere a fase sólida, à líquida.
		0,495586			
		0,395770			
		0,329422			
		0,282125			

Tabela 7: Parâmetros para obtenção do R_L , faixa de R_L , classificação e significado do processo de adsorção para o íon Pb^{2+} .

A tabela 8 traz os parâmetros para obtenção dos coeficientes angulares e lineares da isoterma de Langmuir, para o íon Cr_T e a tabela 9 traz os parâmetros para obtenção do R_L , faixa de R_L , classificação e significado do processo de adsorção pelo o íon Cr_T , nas condições experimentais descritas.

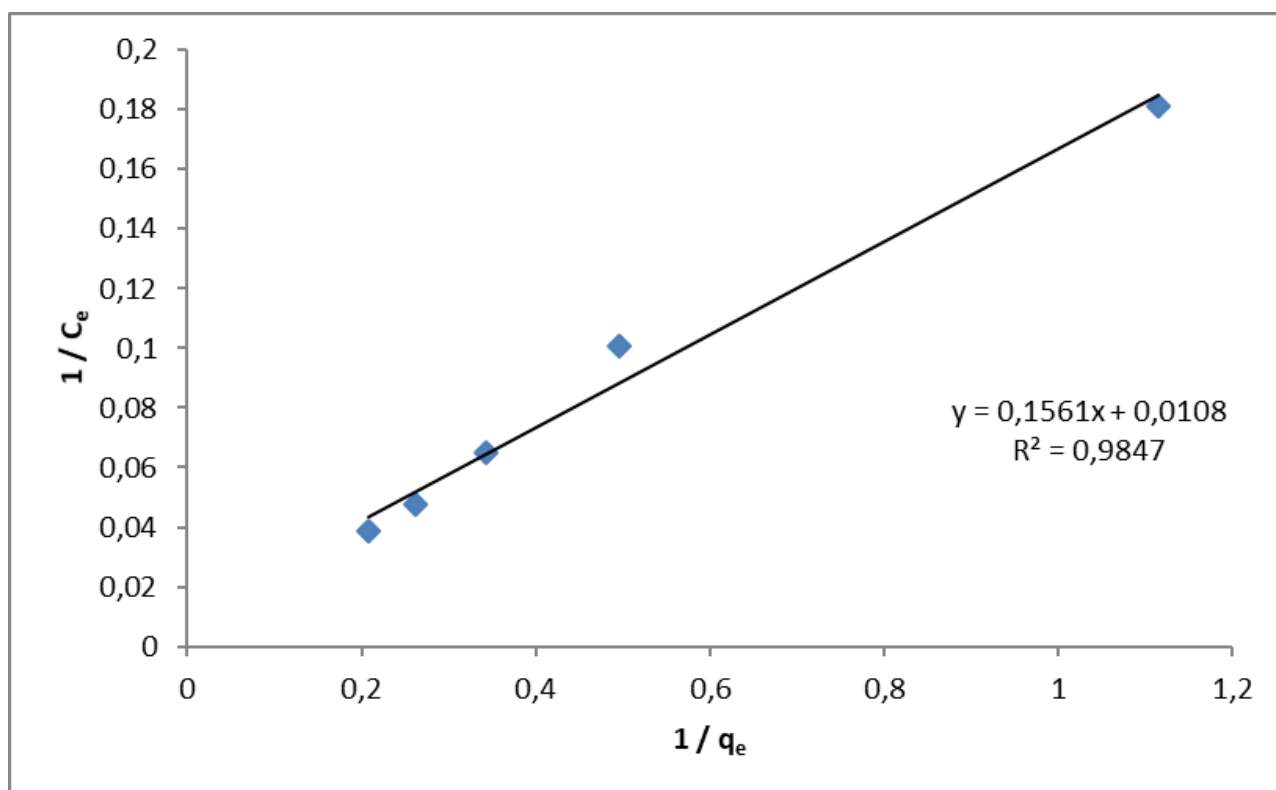


Figura 15: Correlação $1/Q_e$ versus $1/ C_e$ o íon Cr_T .

A Figura 18, apresenta a correlação $1/Q_e$ versus $1/ C_e$, pelo o íon Cr_T , nas condições experimentais descritas.

A faixa de R_L obtida para o Cr_T , esteve entre 0,22 a 0,59, mostrando que nas condições experimentais, sua adsorção em bagaço de cana de açúcar, acidamente hidrolisado, foi favorável, ou seja, os íons tendem à se adsorver na fase sólida.

q_e	C_i (mol/L)	C_e (mol/L)	Massa de adsorvente (g)	Volume solução de íons (L)	C_e / Q_e	$1/q_e$	$1/C_e$	Coefficiente Angular ($1/q_e \times 1/C_e$)	Coefficiente Linear ($1/q_e \times 1/C_e$)
0,89660	10	5,5170	0,5	0,1	0,215684	1,115325	0,181258	0,1561	0,0108
2,01388	20	9,9306			0,263350	0,496554	0,100699		
2,91048	30	15,4476			0,322938	0,343586	0,064735		
3,80708	40	20,9646			0,382518	0,262669	0,047699		
4,81402	50	25,9299			0,436143	0,207727	0,038566		

Tabela 8: Parâmetros para obtenção dos coeficientes angulares e lineares da isoterma de Langmuir, para o íon Cr_T^-

$q_{máx}$	K_L	R_L	Faixa de R_L	Classificação	Significado
92,59259	0,069186	0,591064	0,22 a 0,59	FAVORÁVEL	O adsorvato prefere a fase sólida, à líquida.
		0,419511			
		0,325141			
		0,265431			
		0,224249			

Tabela 9: Parâmetros para obtenção do R_L , faixa de R_L , classificação e significado do processo de adsorção para o íon Cr_T^+ .

8. CONCLUSÃO

A hidrólise do bagaço de cana de açúcar foi testada em diferentes valores de concentração de H_2SO_4 , sendo que a que se mostrou mais efetiva à adsorção dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr_T , foi a de 0,25M.

A massa de bagaço de cana de açúcar mais efetiva à adsorção de íons, em relação aquelas testadas neste experimento de aproximadamente 0,5g para os íons Cd^{2+} e Cr_T , enquanto que para o Pb^{2+} , a massa de biossorvente efetiva esteve entre 1,0 e 1,5g.

A cinética de adsorção mostrou que é possível observar que a taxa de remoção dos íons aumenta ao longo do tempo, tendendo a um equilíbrio em diferentes intervalos para cada íon estudado, sendo que a adsorção pode aumentar a partir de 120 minutos do estudo cinético..

Estudos cinéticos mais longos poderão mostrar o tempo necessário para que se atinja o equilíbrio de adsorção dos íons estudados, nas condições empregadas neste trabalho.

A confecção das isotermas de adsorção para o Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr_T , apresentaram fatores de separação (R_L) entre 0,34 a 0,72, entre 0,28 a 0,66 e entre 0,22 a 0,59, respectivamente, mostrando que nas condições experimentais, suas adsorções em bagaço de cana de açúcar, acidamente hidrolisado, foram favoráveis, ou seja, os íons tendem à se adsorver na fase sólida.

REFERÊNCIAS

AGUIAR, Mônica Regina Marques Palermo de; NOVAES, Amanda Cardoso. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v.25, n.6B, 2002, p.1145-1154.

ALMEIDA, Ana Zélia Falcão. **Estudo da adsorção de chumbo e zinco em sistema de leite fixo, utilizando bagaço de cana de açúcar como biomassa adsorvente**. 2015. 48p. Trabalho de Conclusão de Curso (Química Industrial) - Departamento de Química - Universidade Estadual do Paraíba, Paraíba, Campina Grande, 2015.

ANWAR, J.; SHAFIQUE, U.; WAHEED-UZ-ZAMAN; SALMAN, M.; DAR, A.; ANWAR, S. Removal of Pb (II) and Cd (II) from water by adsorption on peels of banana. **Bioresource Technology**, v. 101, Nov 2009, p. 1752-1755.

BANDEIRA, Luiz Fernando Martins. **Remoção de metal pesado de efluentes aquosos através da combinação dos processos de osmose inversa e adsorção**. 2007. 147p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

BARBOSA, Paula Regina Coeli; BORBA, Ricardo Perobelli; SILVA, Wanilson Luiz; COSCIONE, Aline Renee; CAMARGO, Otávio de Antônio. Uso do biocarvão de bagaço de cana na remoção de metais pesados de água sob diferentes condições de pH's. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE MEIO AMBIENTE SUBTERRÂNEO, 3, 2013. São Paulo. **Anais do III Congresso Internacional do Meio Ambiente Subterrâneo**, outubro, 2013, p2-4.

BARROS, Aldre Jorge Moraes; PRASAD, Shiva; LEITE, Valderi Duarte; SOUZA, Antonio Gouveia. Estudo Termogravimétrico do Processo de Sorção de Metais Pesados por Resíduos Sólidos Orgânicos. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.11, n.2, abril-junho, 2006, p.184-190.

CALFA, Bruno Abreu. **Uso de Biomassas em Processo Combinado Biossorção/Flotação para Remoção de Metais Pesados**. 2007. 67p. Dissertação (Programa de Iniciação Científica) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

CONAB, Companhia Nacional de abastecimento. **Acompanhamento da Safra Brasileira de Cana-de-açúcar**. V.4. – SAFRA 2017/18. n.2, agosto, 2017. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/17_04_20_14_04_31_boletim_cana_portugues_-_1o_lev_-_17-18.pdf>. Acesso em: 29 set. 2017.

COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Florida: CRC Press, 1999.

DO, Duong D.; **Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics**. 2. ed. London: Imperial College Press, 1998.

DOMINGUES, Valentina Maria Fernandes. **Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas**. 2005. 198p. Tese (Doutorado) - Universidade do Porto, Porto, 2005.

DOTTO, Guilherme Luiz; VIEIRA, Mery Luiza Garcia; GONÇALVES, Janaína Oliveira; PINTO, Luiz Antônio de Almeida. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. **Química Nova**, v.34, n.7, maio, 2011. p.1193-1199.

GARCIA, D.R. **Determinação de dados cinéticos do Pré-tratamento de bagaço de cana-de-açúcar com peróxido de hidrogênio alcalino e da hidrólise enzimática posterior**. 2009. 101p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

GOMES, Kalyanne Keyly Pereira. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ALUMINOFOSFATO IMPREGNADO COM MOLIBDÊNIO/ZINCO VISANDO A DESSULFURIZAÇÃO POR ADSORÇÃO**. 2011. 124p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

GOUVEIA, Ester Ribeiro; NASCIMENTO, Renata Trajano; SOUTO-MAIOR, Ana Maria. Validação de metodologia para a caracterização química de bagaço de cana-de-açúcar. **Química Nova na Escola**, v.32, n.6, julho, 2009, p.1500-1503.

HOMAGAI, P.L.; GHIMIRE, K.N.; INOUE, K. Adsorption behaviour of heavy metals onto chemically modified sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v. 101, Nov. 2009, p. 2067-2069.

JIMENEZ, Ricardo Sarti; DAL BOSCO, Sandra Maria; CARVALHO, Wagner Alves. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolécita - Influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Revista Química Nova**, v.27, n.5, junho, 2004, p.734-738.

MACEDO, Isaias de Carvalho. **A Energia da Cana-de-Açúcar - Doze estudos sobre a agroindústria da cana-de-açúcar no Brasil e sua sustentabilidade**. 2. ed. São Paulo: Editora UNICA, 2007.

MACHADO, Gilmar de Oliveira. **Preparação e caracterização de CMC e CMC graftizada**. 2000. 101p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

MAHMOOD-UL-HASSAN, M.; SUTHAR, V.; RAFIQUE, E.; AHMAD, R.; YASIN, M. Kinetics of cadmium, chromium, and lead sorption onto chemically modified sugarcane bagasse and wheat straw. **Environmental Monitoring and Assessment**, Jul. 2015, p. 187-470.

MELO, Diego de Quadros. **Remoção de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} utilizando esferas de sílica funcionalizadas com edta: Estudo em batelada e coluna**. 2012. 75p. Dissertação (Pós-Graduação) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

MIMURA, Aparecida Maria Simões; SALES, Janilson Ribeiro Castro; PINHEIRO, Paulo César. Atividades Experimentais Simples Envolvendo Adsorção sobre Carvão. **Química Nova na Escola**, v.32, n.1, fevereiro, 2010. p.53-56.

MORAES, Guilherme da Silveira. **Otimização dos parâmetros pressão e concentração de hidróxido de sódio, empregados no pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar, utilizando planejamento fatorial**. 2010. 69p. Trabalho de Conclusão de Curso - Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis, São Paulo, Assis, 2010.

MOUTTA, Rondinele de Oliveira. **Hidrólise ácida de palha de cana-de-açúcar para obtenção de hidrolisado hemicelulósico visando à utilização em processos de obtenção de bioetanol**. 2009. 101p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.

NASCIMENTO, J. M.; OLIVEIRA, J.D. Biossorção de metais potencialmente tóxicos (Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+}) em biomassa seca de *Pycnoporus sanguineus*. **Eclética Química**, v.39, 2014, p.151-163.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do; LIMA, Ari Clecius Alves de; VIDAL, Carla Bastos; MELO, Diego de Quadros; RAULINO, Giselle Santiago Cabral. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. PubChem **Compound Database**; Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/24947>>. Acesso em 15, out., 2018.

NOELINE, B. F.; MANOHAR, D. M.; ANIRUDHAN, T. S. Kinetic and equilibrium modeling of lead (II) sorption from water and wastewater by polymerized banana stem in a batch reactor. **Separation and Purification Technology**, v. 45, Out. 2005, p. 131–140.

OLIVEIRA, Ótom Anselmo de; GOMES, Joana D'arc. **Arquitetura atômica e molecular**. Natal: EDUFRN - Editora da UFRN, 2006.

OLIVEIRA, Carlos de Jesus de; MIYASHIRO, Carolina Sayury; SCHNEIDER, Lara Talita; BONASSA, Gabriela; CREMONEZ, Paulo André; TELEKEN, Joel Gustavo. Utilização do bagaço de cana-de-açúcar como adsorvente na redução da acidez de óleo residual para produção de biodiesel. **Revista Tecnológica**, 2015, p.83-91.

PALLU, Ana Paula de Souza. **Biossorção de cádmio por linhagens de *Aspergillus sp.*** 2006. 69p. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" - Universidade de São Paulo, São Paulo, Piracicaba, 2006.

RAMOS, Rejane Cecília; NACHILUK, Katia. Geração de Bioenergia de Biomassa da Cana-de-açúcar nas Usinas Signatárias ao Protocolo Agroambiental Paulista, Safra 2015/2016. **Análises e Indicadores do Agronegócio**, v. 12, n.4, abril, 2017, p-1-7.

RUTHVEN, Douglas M.; **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1984. SALESSE, Anna Maria Teixeira. **A EXPERIMENTAÇÃO NO ENSINO DE QUÍMICA: importância das aulas práticas no processo de ensino de aprendizagem**. 2012. 39p. Monografia (Pós-Graduação) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Paraná, Medianeira, 2012.

SAIFUDDIN M., NOMANB H., KUMARAN, P. Removal of heavy metals form industrial waste water using chitosan coated oil palm shell charcoal. **Electronic Journal of Biotechnology**, v. 8, Abril. 2005, p. 20-30.

SALESSE, Anna Maria Teixeira. **A EXPERIMENTAÇÃO NO ENSINO DE QUÍMICA: importância das aulas práticas no processo de ensino de aprendizagem**. 2012. 39p. Monografia (Pós-Graduação) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Paraná, Medianeira, 2012.

SANTOS, Elba Gomes dos. **Estudo da adsorção de contaminantes orgânicos provenientes da água de produção do petróleo, em coluna de leito fixo, utilizando biomassas como adsorvente.** 2005. 259p. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - Centro de Ciências e Tecnologia - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2005.

SANTOS, Keila Pereira dos. **A IMPORTÂNCIA DE EXPERIMENTOS PARA ENSINAR CIÊNCIAS NO ENSINO FUNDAMENTAL.** 2014. 46p. Monografia (Pós-Graduação) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Paraná, Medianeira, 2014.

SERENCAM, H; OZDES, Duygu; DURAN, C; TUFEKCI, M. Biosorption properties of *Morus alba* L. for Cd (II) ions removal from aqueous solutions. **Environmental Monitoring & Assessment**, v. 185, Jul. 2013, p. 6003–6011.

SILVA, Jéssika Lorena Bandeira Cruz da; PEQUENO, Ozires Talysson Batista de Lima; ROCHA, Loranny Kerllyonai Santana; ARAÚJO, Eudocia Carla Oliveira; MARCIEL, Tamara Aline Ramos; BARROS, Aldre Jorge Morais. Biossorção de Metais Pesados: Uma Revisão. **Saúde e Ciência On line**, n. 3(3), set-dez, 2014, p.137-149.

SILVA, João Paulo Nunes da; SILVA, Maria Regina Nunes da. **Noções da Cultura da Cana-de-Açúcar.** Inhumas: Editora IFG, 2012.

TIJANI, Jimoh Oladejo; MUSAH, Muriana; BLESSING, Izuelumba. Sorption of Lead (II) and Copper (II) ions from Aqueous Solution by Acid Modified And Unmodified *Gmelina Arboera* (Verbenace) Leaves. **Journal of Emerging Trends in Engineering and Applied Sciences (JETEAS)**, v.5, 2011, p. 734-740.

WARTELLE, L. H.; MARSHALL, W. E. Citric acid modified agricultural by-products as copper ion adsorbents. **Advances in Environmental Research**, v.4, p. 1–7, Jun. 2000