



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL**

ANA ZÉLIA FALCÃO ALMEIDA

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DE CHUMBO E ZINCO EM SISTEMA DE LEITO FIXO,
UTILIZANDO BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR COMO BIOMASSA
ADSORVENTE.**

**CAMPINA GRANDE – PB
2015**

ANA ZÉLIA FALCÃO ALMEIDA

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DE CHUMBO E ZINCO EM SISTEMA DE LEITO FIXO,
UTILIZANDO BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR COMO BIOMASSA
ADSORVENTE.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Química da Universidade Estadual da Paraíba como requisito parcial para obtenção do título de Graduação em Química Industrial.

Orientadora: Prof^a Dr^a Verônica Evangelista de Lima.

**CAMPINA GRANDE – PB
2015**

É expressamente proibida a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano da dissertação.

A447e Almeida, Ana Zélia Falcão.

Estudo da adsorção de chumbo e zinco em sistema de leito fixo, utilizando bagaço de cana de açúcar como biomassa adsorvente [manuscrito] / Ana Zelia Falcão Almeida. - 2015.
48 p. : il. color.

Digitado.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2015.

"Orientação: Profa. Dra. Verônica Evangelista de Lima, Departamento de Química".

1. Laboratórios químicos. 2. Meio ambiente. 3. Metais pesados. 4. Adsorção. I. Título.

21. ed. CDD 628.3

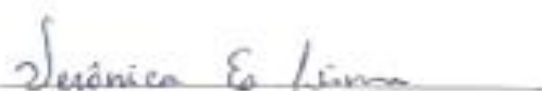
ANA ZÉLIA FALCÃO ALMEIDA

ESTUDO DA ADSORÇÃO DE CHUMBO E ZINCO EM SISTEMA DE LEITO FIXO,
UTILIZANDO BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR COMO BIOMASSA
ADSORVENTE.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Departamento de Química da Universidade
Estadual da Paraíba como requisito parcial
para obtenção do título de Graduação em
Química Industrial.

APROVADO EM: 17/06/2015

NOTA: _____ (_____.____.)



Profª Drª Verônica Evangelista de Lima
(Orientadora - DQ/CCT/UEPB)



Profª Drª Vera Lúcia Meira de Moraes
(Examinadora - DQ/CCT/UEPB)



Profª Msc. Maria da Conceição da Nêbrega Machado
(Examinadora - DQ/CCT/UEPB)



Elidiana Ojofre da Costa Lima
Examinadora

A DEUS, que nunca me abandona, que sempre me fortalece e me sustenta em todos os momentos de minha vida. **DEDICO.**

AGRADECIMENTOS

Sou inteiramente grata ao meu Fiel e Amado Pai Celestial que me permitiu ingressar nesse curso e concluí-lo com êxito. Que me fortalece diariamente com sua infinita bondade e misericórdia, dando-me força e coragem, livrando-me de todo mal.

Aos meus amados pais Maria Zélia e Sebastião que sempre se esforçaram para me educar da melhor forma possível, que me apoiam em toda e qualquer situação, depositando toda confiança em mim. Agradeço pela educação religiosa que hoje me faz acreditar que sem Fé em Deus e sem esforço não chegarei a lugar nenhum.

Aos meus irmãos Ana Emanuely, Ana Cristina e Emanuel por manterem o verdadeiro vínculo de irmandade e por me proporcionarem bons momentos de descontração.

Aos meus brilhantes sobrinhos Isaac e Gabriel pela capacidade inigualável de me alegrar com um sorriso ou apenas com um olhar. Que em momentos difíceis sabem me confortar da maneira mais pura e verdadeira.

Ao meu namorado Ewerton, que sempre me apoiou em todos os desafios que encontrei desde o último ano da graduação, e se fez presente em cada um deles, inclusive nas atividades desenvolvidas neste trabalho. Agradeço pelo carinho e dedicação de estar sempre ao meu lado, ajudando-me a alcançar os objetivos.

A minha orientadora Dr^a Verônica, por todo conhecimento transmitido, pela paciência e dedicação que teve em me acompanhar nas pesquisas durante dois anos, e por me aceitar como sua orientanda neste trabalho.

A todos os meus colegas de turma em especial às minhas amigas Cecília e Denise que sempre estiveram ao meu lado durante a graduação. Agradeço também à Karol e Carla por me apoiarem nas atividades desenvolvidas para elaboração deste trabalho.

A todos os professores da UEPB, pelo qual tive o privilégio de estudar, em especial à professora Socorro Marques, que mostrou a todos os seus alunos o verdadeiro sentido do que é “amor pela profissão”, despertando em mim o desejo pela carreira acadêmica.

Aos que compuseram a banca examinadora: Vera Lúcia, Conceição Machado e Elidiana Onofre, que aceitaram participar como examinadoras desse trabalho.

A todos os funcionários do almoxarifado que sempre se disponibilizaram a me ajudar nas situações em que necessitei de seus trabalhos.

*“Nossa maior fraqueza é desistir. O
caminho mais certo de vencer é tentar
mais uma vez.”*

- Thomas Edison.

RESUMO

As Instituições de Ensino Superior têm desempenhado um papel importantíssimo através da ciência para alcançar o avanço tecnológico atual. Mas, se por um lado são indiscutíveis as vantagens oferecidas por essas instituições, por outro lado, os laboratórios químicos referentes a estas unidades de ensino, muitas vezes representam uma forte ameaça à integridade do meio ambiente. Isso é decorrente da forma inadequada pela qual os resíduos – principalmente os efluentes líquidos – são muitas vezes depositados no meio ambiente sem nenhum tratamento prévio que elimine a possibilidade de contaminação ambiental. Quando esses efluentes contêm metais pesados em sua composição, a situação agrava-se, devido ao elevado nível de periculosidade e acumulação dos mesmos nos recursos aquáticos. Diante dessa situação que o meio natural se depara, o presente trabalho tem como objetivo buscar medidas viáveis para o tratamento de efluentes contendo metais pesados, provenientes dos laboratórios químicos da Universidade Estadual da Paraíba. Os metais em estudo são o Chumbo e o Zinco que, através do processo de adsorção tendem a ser removidos de efluentes sintéticos com concentração inicial de 1000 mg/L do íon metálico. Inicialmente foram realizadas análises de equilíbrio para os metais em estudo, cujos resultados mostraram que a biomassa utilizada é significativamente capaz de reter parte desses contaminantes. Os ensaios adsorptivos foram realizados em um sistema de leito fixo recheado com bagaço de cana-de-açúcar (bioadsorvente) operando com e sem reciclo em diferentes vazões de alimentação para avaliar qual das vazões estabelecidas apresenta-se como mais favorável nas condições de estudo. Os resultados obtidos mostraram-se condizentes com a teoria abordada; a biomassa e o sistema em si geraram resultados satisfatórios, alcançando em média uma remoção de 80% de Chumbo numa vazão de 12,8 mL/s e cerca de 50% de Zinco numa vazão de 13,0 mL/s.

Palavras-chave: Laboratórios químicos. Meio Ambiente. Metais pesados. Adsorção. Bagaço de cana-de-açúcar.

ABSTRACT

The higher education institutions have played an important role through science to achieve the current technological advancement. But, if on one hand an undeniable advantages offered by these institutions, on the other hand, chemical laboratories teaching relating to these units often represent a major threat to the integrity of the environment. This is due to the inadequate way in which the waste - particularly wastewater - are often deposited into the environment without any prior treatment designed to prevent environmental contamination. When these effluents contain heavy metals in its composition, the situation is deteriorating due to the high level of dangerousness and accumulation thereof on aquatic resources. Faced with this situation that the natural environment is facing, this paper aims to seek effective measures for the treatment of effluents containing heavy metals from the chemical laboratories of the State University of Paraíba. Metals under consideration are zinc and lead that through the adsorption process tend to be removed from synthetic effluent with an initial concentration of 1000 mg / l of the metal ion. Initially balance analyzes were performed for the metal under study, the results showed that the biomass used is significantly able to retain some of these contaminants. The adsorption tests were performed in a fixed bed system filled with sugarcane bagasse (bioadsorbent) operating with and without recycle at different power flows to assess which of the established flow is presented as more favorable in the conditions. The results obtained were consistent with the theory addressed; biomass and the system itself generate satisfactory results, achieving an average 80% removal of lead in a flow of 12,8 ml / s and about 50% zinc on a flow of 13,0 ml / s.

Keywords: Chemical laboratories. Environment. Heavy metals. Adsorption. Bagasse sugarcane.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Esquema do processo de adsorção.	21
Figura 2 - Classificação das isotermas, por Brunauer.	22
Figura 3 - Representação da dinâmica de um leito fixo.	23
Figura 4 - Bagaço de cana-de-açúcar preparado para análises.	27
Figura 5 - Estudo do equilíbrio, em sistema de banho finito.	28
Figura 6 - Aparato experimental para adsorção de chumbo e zinco em efluente – coluna de leito fixo.	30
Figura 7 - Amostras recolhidas do procedimento experimental, diluídas para posterior leitura.	31
Figura 8 - Espectro de absorção de soluções Chumbo-PAR, complexadas em pH 9,0.	32
Figura 9 - Curva de calibração para soluções em diversas concentrações do complexo Chumbo-PAR.	33
Figura 10 - Espectro de absorção de soluções Zinco-PAR, complexadas em pH 9,0.	33
Figura 11 - Curva de calibração para soluções em diversas concentrações do complexo Zinco-PAR.	34
Figura 12 - Isoterma de equilíbrio do Chumbo.	35
Figura 13 - Isoterma de equilíbrio de Zinco.	36
Figura 14 - Porcentagem adsorvida de Pb^{2+} em bagaço de cana de açúcar no sistema de leito fixo, para a vazão de 12,8 mL/s.	37
Figura 15 - Porcentagem adsorvida de Pb^{2+} em bagaço de cana de açúcar no sistema de leito fixo, para a vazão de 5,0 mL/s.	38
Figura 16 - Curva de ruptura para adsorção de Chumbo em bagaço de cana de açúcar, tendo a solução inicial com concentração de 1000 ppm, e a vazão de alimentação em 12,8 mL/s.	39
Figura 17 - Curva de ruptura para adsorção de Chumbo em bagaço de cana de açúcar, tendo a solução inicial com concentração de 1000 ppm, e a vazão de alimentação em 5,0 mL/s.	39
Figura 18 - Porcentagem adsorvida de Zn^{2+} em bagaço de cana de açúcar no sistema de leito fixo, para a vazão de 13,0 mL/s.	40
Figura 19 - Porcentagem adsorvida de Zn^{2+} em bagaço de cana de açúcar no sistema de leito fixo, para a vazão de 8,0 mL/s.	41
Figura 20 - Curva de ruptura para adsorção de Zinco em bagaço de cana de açúcar, tendo a .	42
Figura 21 - Curva de ruptura para adsorção de Zinco em bagaço de cana de açúcar, tendo a solução inicial com concentração de 1000 ppm, e a vazão de alimentação em 8,0 mL/s.	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físicas do chumbo metálico.	17
Tabela 2 - Propriedades físicas do zinco.	18
Tabela 3 - Condições de operação da coluna de leito fixo para adsorção de íons metálicos. ..	28

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 Objetivos	14
<i>1.1.1 Objetivo Geral</i>	14
<i>1.1.2 Objetivos Específicos</i>	14
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
2.1 Metais Pesados	16
<i>2.1.1 Chumbo</i>	17
<i>2.1.2 Zinco</i>	18
2.2 Efluentes Químicos de Laboratórios Acadêmicos	19
2.3 Tratamento de Efluentes Contaminados com Metais Pesados	20
2.4 Adsorção	21
2.5 Isotermas de Adsorção	22
2.6 Adsorção em Sistema de Leito Fixo	23
2.7 Biomassas Adsorventes	24
<i>2.7.1 Bagaço de cana de açúcar</i>	25
2.8 Técnica Analítica: Espectrofotometria	25
3 METODOLOGIA	27
3.1 Preparação do Adsorvente: Bagaço de Cana-de-Açúcar	27
3.2 Estudo Do Equilíbrio	27
3.3 Estudo da Adsorção em Sistema de Leito Fixo	28
<i>3.3.1 Adsorção do Chumbo e Zinco</i>	29
3.4 Análise Espectrofotométrica	30
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1 Estudo Espectrofotométrico Uv-Vis	32
<i>4.1.1 Determinação das concentrações de Pb^{2+}</i>	32
<i>4.1.2 Determinação das concentrações de Zn^{2+}</i>	33
4.2 Isoterma de Equilíbrio do Metal Pb^{2+}	34
4.3 Isoterma de Equilíbrio do Metal Zn^{2+}	36
4.4 Adsorção de Pb^{2+} em Leito Fixo	36
4.5 Adsorção do Zn^{2+} em Leito Fixo	40
5 COMENTÁRIOS FINAIS	44
REFERÊNCIAS	46

1 INTRODUÇÃO

A sociedade contemporânea caminha junto á tecnologia, acompanhando cada novidade que surge, esquecendo muitas vezes de preservar os meios naturais que são essenciais a vida humana, como a água que é caracterizada como um meio indispensável á saúde e sobrevivência dos seres vivos.

O descaso com os recursos naturais por meio das novas tecnologias aliadas às questões socioeconômicas criou novas relações de mercado em âmbito mundial, arriscando os limites e o sistema de renovação dos ambientes naturais (BERTOLINO, 2007).

Entretanto, o avanço desenfreado das indústrias ocorrido nas últimas décadas, tem refletido fortemente na contaminação das águas, seja pela negligência no seu tratamento antes de despejá-las nos rios, ou por acidentes e descuidos cada vez mais frequente que propiciam o lançamento de muitos poluentes nos ambientes aquáticos (KAWAI et al, 2014).

Além das indústrias, esta problemática é também decorrente dos laboratórios químicos que representam uma ameaça para o meio ambiente, pois muitas vezes são desconsiderados como influência para tal descaso. De acordo com essa situação, Vieira (et al, 2010) apresenta a seguinte informação:

O que se percebe é que não há uma preocupação em monitorar e fiscalizar os “poluidores invisíveis” (instituições de ensino e pesquisa e laboratórios privados, entre outros), tendo em vista que esses poluidores descartam pequenas quantidades de rejeitos nas redes fluviais e lixões, com a justificativa de que a quantidade de rejeitos descartados é mínima e não prejudica o meio ambiente, com isso, não chamam a atenção da sociedade nem das autoridades competentes, fugindo da punição prevista na *Lei nº 6938 - Política Nacional do Meio Ambiente*, que afirma que todo o gerador de rejeitos, seja de pequeno ou grande porte, deve ser responsável pelo uso e descarte de seus produtos, o que não é observado, e que essa quantidade de rejeitos, a longo prazo, tem causado, sim, grande impacto ambiental (VIEIRA et al, 2010).

Pietrobelli (2007) explica de maneira objetiva que, existem várias categorias de resíduos químicos, porém aqueles que contem metais pesados em sua composição exigem atenção especial, pois apresentam alto nível de periculosidade, além de comprometer a integridade dos recursos aquáticos. No entanto, o comprometimento da qualidade da água pela presença de metais pesados tem tornado-as muitas vezes, impróprias para o consumo ou onerosas com relação à captação, transporte, tratamento e distribuição.

Em contrapartida, Semedo (2014) afirma que os metais são úteis para muitas das funções vitais do organismo humano, como por exemplo, na ausência do cobre, o corpo pode se deparar com graves doenças. Mas e apesar disto, como também são conhecidos, os metais, quando presentes em excesso exercem o seu efeito de toxicidade, que por sua vez, pode estar associado a vários fenômenos deletérios como é o caso da carcinogênese.

Diante dessa situação, um dos maiores desafios da humanidade é desenvolver estratégias e tecnologias que permitam promover o desenvolvimento social e econômico das inúmeras regiões do planeta sem destruir a extraordinária biodiversidade que serve de base para a própria sobrevivência humana (BERTOLINO, 2007).

Para isso, pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o objetivo de buscar medidas que viabilizem um sistema de tratamento para remoção dos contaminantes, em especial, dos metais pesados (PEREIRA, 2008). A literatura já apresenta algumas metodologias convencionais de tratamento disponíveis para a remoção de metais pesados dissolvidos em efluentes líquidos industriais, porém, nem todos são eficientes, pois apesar de apresentarem custo elevado, acabam gerando outros tipos de resíduos sólidos, comprometendo ainda mais o meio ambiente (PIETROBELLI, 2007).

Por outro lado, destaca-se o processo de adsorção que vem sendo utilizado como uma alternativa eficaz para a remoção de metais pesados em efluentes. Este método ganha destaque, pois, pode ser desenvolvido utilizando biomassas naturais como adsorventes, garantindo-lhe eficiência e baixo custo.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Buscar condições favoráveis para o tratamento de efluentes contaminados por metais pesados gerados pelos laboratórios químicos da Universidade Estadual da Paraíba, através do processo de adsorção utilizando material biológico como adsorvente.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Avaliar o potencial do bagaço da cana-de-açúcar como material adsorvente dos íons Pb^{2+} e Zn^{2+} .

- Desenvolver um sistema de leito fixo que viabilize o desenvolvimento do processo adsorptivo dos íons metálicos em estudo.
- Investigar a influência da vazão de alimentação no processo de adsorção dos íons metálicos em estudo.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Metais Pesados

Metais pesados caracterizam-se como elementos químicos que possuem peso específico maior que 5 g/cm^3 ou número atômico maior do que 20 (TSUTIYA, 1999). Entretanto, o termo “metais pesados” está sujeito a diversas definições que variam entre autores, como por exemplo, Tsutiya (1999) define como:

Elementos químicos que contaminam o meio ambiente, provocando diferentes danos à biota, podendo ser metais, semi-metais e mesmo não metais como o selênio. Os principais elementos químicos enquadrados neste conceito são: alumínio, antimônio, arsênio, cádmio, chumbo, cobre, cobalto, cromo, ferro, manganês, mercúrio, molibdênio, níquel, selênio e zinco (TSUTIYA, 1999, p. 754).

Já Pereira (2008, p. 2) apresenta a seguinte definição: “São alguns elementos metálicos que tem densidade relativamente alta, sendo tóxico ou nocivo até mesmo em baixa concentração”.

Os metais pesados podem ser classificados em: essenciais, ou seja, aqueles que são indispensáveis para o desenvolvimento e manutenção dos seres vivos, como o cobre, zinco, ferro e manganês; e como tóxicos, que são prejudiciais aos organismos à curto e longo prazo, como o cádmio, chumbo e cromo (JUNIOR, 2007 apud ORTIZ, 2000).

Pascalichio (2002) afirma que, os metais podem ser encontrados em todos os lugares, que nunca se esgotam e devem sempre existir no planeta assim como qualquer elemento químico, pois todos são continuamente redistribuídos no ecossistema através de ciclos naturais. Dessa forma, a contaminação dos recursos naturais por esses compostos pode ocorrer por meio das atividades industriais ou a partir das próprias fontes naturais (PASCALICCHIO, 2002). Nesse sentido, Alloway e Ayres (1997) citam algumas fontes naturais e antropogênicas de contaminação ambiental devido a presença dos metais pesados, sendo estas: fonte geoquímica, mineração de metais, queima de combustíveis fósseis, indústria metalúrgica, etc.

Um dos aspectos mais graves da introdução de metais pesados na natureza é a concentração que se deposita na cadeia alimentar de ambientes aquáticos e terrestres. (PASCALICCHIO, 2002). Tais componentes além de serem tóxicos, são altamente reativos do ponto de vista químico, e também não biodegradáveis, fazendo com que se acumulem nos

organismos vivos, possibilitando a ocorrência de várias doenças e desordens (AHMARUZZAMAN, 2011; PIETROBELLI, 2007).

2.1.1 Chumbo

Cada metal apresenta suas características específicas, o chumbo, por exemplo, é representado pelo símbolo Pb, e caracteriza-se por ser um metal cinzento brilhante, não elástico, mole, dúctil, maleável, trabalhável a frio, razoável condutor de calor e eletricidade. Antes de atingir sua temperatura de ebulição, emite vapores tóxicos (TEIXEIRA, 2008). Na Tabela 1 estão apresentadas as principais propriedades físicas desse metal.

Tabela 1 - Propriedades físicas do chumbo metálico.

CARACTERÍSTICAS	
Fórmula	Pb
Descrição	Pó cinza de diferentes formas
Classificação de risco	Tóxico
Ponto fusão	328 °C
Ponto ebulição	1740 °C
Pressão de vapor	0 mmHg
Massa específica	11,3 g/cm ³
Incompatibilidade	Oxidantes fortes, peróxido de hidrogênio e ácidos.
Produtos da decomposição	Em aquecimento intenso produz fumos tóxicos.

FONTE: Universidade de São Paulo, adaptado, 2008.

Atualmente o principal uso do metal, se concentra na fabricação de baterias de chumbo-ácido para automóveis. Essas baterias são constituídas por placas de chumbo metálico e podem ser recarregadas por funcionarem por meio de reações químicas reversíveis (PRADA e OLIVEIRA, 2010).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), através da Resolução de N° 430, de 13 de maio de 2011, de acordo com o Art.16 na seção II (capítulo II) aborda que: “Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente no corpo

receptor desde que obedecem as condições e padrões previstos neste artigo [...]”, e estabelece que o valor máximo permitido de Chumbo total lançado no corpo receptor corresponde á 0,5 mg/L do metal.

2.1.2 Zinco

O zinco é um elemento comumente encontrado na crosta terrestre, de símbolo Zn (PIETROBELLI, 2007). Anjos (2003) caracteriza este elemento químico como um metal lustroso, dúctil e maleável quando aquecido. Na Tabela 2 estão apresentadas as principais propriedades físicas deste metal.

Tabela 2 - Propriedades físicas do zinco.

CARACTERÍSTICAS	
Fórmula	Zn
Descrição	Zinco em pó
Classificação de perigo	Produto perigoso quando molhado
Ponto fusão	420 °C
Ponto ebulição	908 °C
Pressão de vapor	1 mmHg a 487°C
Densidade	Não disponível
Materiais/ substâncias Incompatíveis	Reação exotérmica com: hidróxidos alcalinos, ácidos, enxofre, selênio
Produtos da decomposição	Formação pode ser: hidrogênio (com água)

FONTE: Labsynth, adaptado, 2011.

O zinco apresenta ação bioquímica considerável, pelo fato de se fazer presente em inúmeras enzimas; além de intervir no funcionamento de certos hormônios e na síntese das proteínas. O metal ainda atua no funcionamento normal do sistema imunitário (PIETROBELLI, 2007). É por esses motivos que o zinco pode ser considerado um elemento essencial à vida dos seres vivos desde que seja na quantidade permitida, pois em

concentrações elevadas, são considerados tóxicos para plantas, animais e humanos (SOUZA et al, 2006).

Das diversas aplicações do zinco, Anjos (2003) cita as principais, são elas: ligas metálicas, tais como o latão (Zn-Cu) e o ferro galvanizado (Zn-Fe) em telhados e calhas de residências, eletrodos (anodo) de sacrifício, na proteção de ferro contra corrosão; e na indústria de galvanoplastia em geral, como componente do aço galvanizado.

A quantidade máxima permitida de Zinco total em efluentes lançados no corpo receptor, não pode ultrapassar de 5,0 mg/L do metal. Esse limite é estabelecido pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) através da Resolução de N° 430, de 13 de maio de 2011.

2.2 Efluentes Químicos de Laboratórios Acadêmicos

As instituições de ensino superior inegavelmente têm produzido cada vez mais tecnologias, novos conhecimentos e formando profissionais. Por outro lado, muitas vezes, não há questionamento ou até mesmo maneiras que busquem soluções para os impactos que eles mesmos geram na sociedade e no meio ambiente. Os laboratórios químicos dos diversos departamentos (Biologia, Química, Engenharias, Saneamento entre outros) apresentam uma série de resíduos, podendo ser perigosos ou não (SASSIOTTO, 2005). Dessa forma, pode-se afirmar que, as aulas laboratoriais de diversas instituições de ensino superior, de uma maneira ou de outra acabam afetando a integridade do meio ambiente, pois estas aulas geram diversos tipos de efluentes químicos, e muitas vezes são descartados de forma inadequada.

A preocupação é maior quando estes efluentes apresentam em sua composição metais pesados como: Cobre, Zinco, Chumbo, Níquel, entre outros, que mesmo apresentando-se em pequenas concentrações, os mesmos são acumulativos, permitindo que a natureza torne-se vulnerável aos impactos sofridos pela toxicidade desses compostos metálicos.

As Universidades além de serem causadoras da poluição ambiental através do descarte inadequado, também promovem o desperdício de material devido ao mau gerenciamento dos produtos sintetizados ou manipulados. Em geral, isso é decorrente da falta de fiscalização que regulamente a maneira adequada ou menos ofensiva ao meio natural. Desta maneira, não havendo fiscalização, fica a critério de cada instituição adotar um destino final, seja ele correto ou não (LIRA, 2014).

Nesse sentido, as universidades devem também estar conscientes e preocupadas com este problema, até porque, além de serem instituições responsáveis pela formação de seus

estudantes, são também responsáveis pelo comportamento dos mesmos como cidadãos do mundo (AMARAL et al, 2001).

2.3 Tratamento de Efluentes Contaminados com Metais Pesados

Atualmente existem vários métodos convencionais de tratamento disponíveis para a remoção de metais pesados dissolvidos em efluentes líquidos, entre eles pode-se citar: processos químicos (oxidação química, precipitação química e redução química), as tecnologias de membrana (ultrafiltração, eletrodialise e osmose inversa), a troca iônica (colunas ou resinas), os processos de separação física como (filtração e sedimentação), os processos eletroquímicos e os de sorção (PIETROBELLI, 2007).

Pietrobelli (2007) ainda explica que, esses métodos nem sempre são eficientes e geralmente apresentam custo elevado além de gerar outros tipos de resíduos. Araujo (2012) cita como exemplo a precipitação química, que embora seja um processo relativamente simples e econômico, gera um grande volume de lodo e, dependendo do metal e das características químicas dos efluentes, após a filtração final o efluente pode ainda apresentar concentrações residuais de metais em valores acima das condições ambientais aceitáveis, sendo necessária a aplicação de um processo complementar para o polimento final do efluente.

Sendo assim, muitos desses métodos existentes para a redução da concentração de metais pesados em efluentes apresentam dificuldades de aplicação e custo elevado, além de suas eficiências serem relativamente baixas (PETRONI, 1999). Algumas leis ambientais mais rigorosas já caminham nessa perspectiva, buscando promover o desenvolvimento de pesquisa visando à obtenção de métodos de tratamento de efluentes eficientes e com baixo custo (ARAUJO et al, 2012).

Diante disso, a adsorção vem se apresentando como uma alternativa viável para a remoção de metais pesados, pois apresenta um potencial satisfatório, além da possibilidade de utilizar materiais adsorventes de baixo custo (ARAUJO et al, 2012). A utilização de bioadsorventes além de garantir baixo custo ao processo atribui valor também a materiais que antes não tinham um destino proveitoso como, o bagaço de cana de açúcar, casca de tangerina, casca de abacaxi, entre outros.

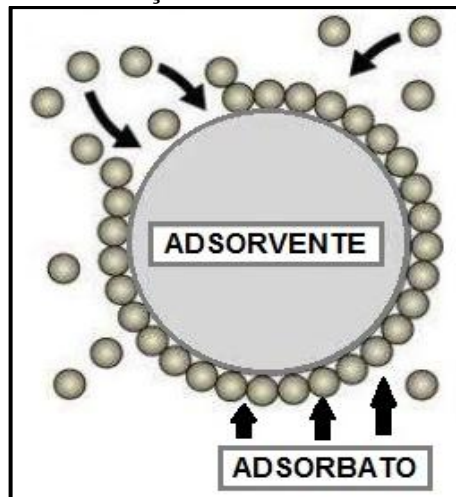
2.4 Adsorção

No século XVIII, deram-se início aos estudos voltados para os fenômenos de adsorção e utilização industrial de adsorventes (JUNIOR, 2007).

A adsorção consiste em um processo de separação relativamente simples. O fenômeno ocorre quando uma fase fluida livre entra em contato com uma fase rígida permanente, granulada. Essa segunda fase apresenta a capacidade de reter e de guardar seletivamente uma, ou mais de uma, entre as espécies contidas inicialmente no fluido. A substância que é adsorvida, o soluto, denomina-se **ADSORBATO** e, **ADSORVENTE** é a substância que adsorve (PEREIRA, 2008, grifo nosso).

Pietrobelli (2007) explica que no decorrer do processo, as micropartículas do adsorvente vão sendo empacotadas em um leito fixo por onde passa a fase fluida continuamente até que não haja mais transferência de massa. A eficiência da adsorção é maior quando a superfície do adsorvente também é maior, pois é nessa superfície em que o adsorbato concentra-se. Por isso geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas. (Pietrobelli, 2007). A Figura 1 representa o adsorvente removendo as partículas da fase fluida durante o processo.

Figura 1- Esquema do processo de adsorção.



FONTE: manutencao&suprimentos, modificado, 2012.

Junior (2007) ressalta que, além das inúmeras vantagens que o processo adsorptivo apresenta, o mesmo também possui desvantagem. O fato é que o processo não destrói o contaminante, mas sim, o modifica quimicamente a produtos inertes ou de menor toxicidade.

Em contrapartida, é vantajoso quando não é possível a destruição dos contaminantes como é o caso dos metais pesados.

Nesse caso, a adsorção caracteriza-se como um processo possivelmente viável para a remoção desses íons metálicos presente em efluentes.

2.5 Isotermas de Adsorção

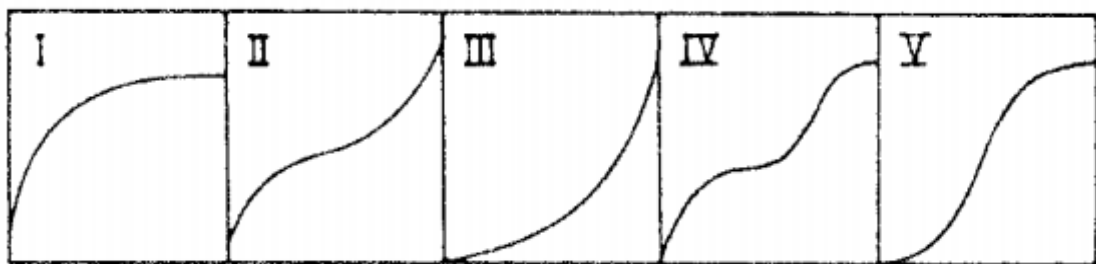
Isotermas de adsorção é a relação de equilíbrio entre a concentração do soluto na fase líquida e da quantidade da substância adsorvida no sólido, à temperatura constante (CLARK, 2010).

De maneira experimental, as medidas nesses sistemas são feitas em termos de quantidade de substância adsorvida por grama do sólido, com a finalidade de se obter graficamente as curvas, denominadas isotermas de adsorção (ANTUNES, 2012).

As informações das isotermas podem fornecer a estimativa da quantidade aproximada de adsorvente necessária para um dado processo e conseqüentemente, o tamanho do equipamento requerido para a operação de adsorção em condições de equilíbrio (MORAIS, 2005).

As isotermas de adsorção são classificadas em cinco tipos, como são mostradas na Figura 2.

Figura 2 - Classificação das isotermas, por Brunauer.



FONTE: Ruthven, 1984.

Para cada tipo de isoterma, Morais (2005) destaca suas especificidades, sendo estas:

- Isotermas do tipo I - São características de sólidos microporosos, como por exemplo, carvões ativos.
- Isotermas dos tipos II e III - A quantidade adsorvida tende a um valor infinito, correspondendo à adsorção em múltiplas camadas sobrepostas, e ocorre em sólidos não porosos ou macroporosos.

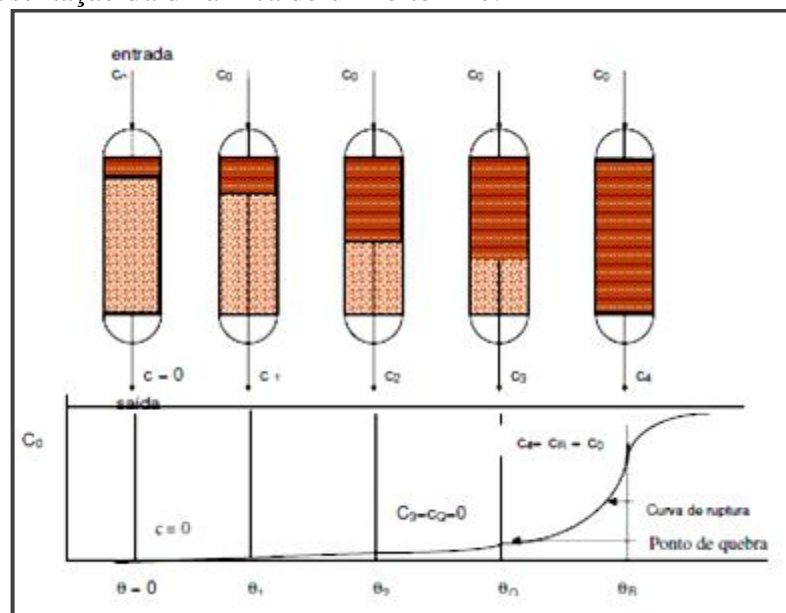
- Isotermas dos tipos IV e V - São obtidas para sólidos que apresentam mesoporos nos quais ocorre o fenômeno de condensação capilar, ou seja, o gás se condensa no interior dos mesoporos, o que não acontece se o adsorbato for líquido.

2.6 Adsorção em Sistema de Leito Fixo

A técnica de adsorção em leito fixo consiste em fazer passar o fluido adsorbato através de uma coluna fixa de material adsorvente. O processo pode ser conduzido em fluxo direto ou em fluxo reverso nas colunas horizontais, como também podem ser utilizadas colunas verticais, sendo controlada a vazão através do leito com o uso de bombas hidráulicas.

O funcionamento de um sistema de leito fixo pode ser esquematizado conforme apresenta a Figura 3. Na ilustração, considerou-se que um líquido na sua concentração inicial, representado pelo símbolo C_0 , passa através de uma matriz porosa adsorvente de modo contínuo e uniforme.

Figura 3 - Representação da dinâmica de um leito fixo.



FONTE: Morais, 2005.

Nos instantes iniciais, a concentração na saída da coluna é zero ($C=0$) visto que o contaminante é rapidamente retido pela matriz adsorvente. Nos tempos posteriores (θ_1 , θ_2 e seguintes) o leito vai gradativamente sendo saturado e perdendo a capacidade de adsorver o soluto, portanto, a concentração de saída tende a aumentar progressivamente até atingir o ponto em que a concentração final (C_R) seja igual a concentração inicial (C_0). A partir desse

ponto, o leito alcança o equilíbrio com a solução alimentada e não haverá mais significativa adsorção do contaminante.

2.7 Biomassas Adsorventes

Atualmente, materiais naturais de origem biológica estão em constante processo de investigação para serem utilizados como bioadsorventes de contaminantes - principalmente íons metálicos - presente em efluentes. Estes materiais são úteis principalmente aos seus reduzidos custos e abundância (THOMÉ, 2008).

A aplicabilidade dos bioadsorventes, portanto, além de garantir uma redução no custo nos processos de purificação de efluentes, oferece também uma alternativa de aproveitamento destes materiais, reduzindo o impacto ambiental de seu descarte (LUCENA et al, 2012).

Muitos estudos já foram realizados associando o processo de adsorção de metais pesados, ao uso de materiais naturais como adsorventes, como por exemplo, Batista (2014) avaliou a potencialidade da casca de tangerina para reter metais pesados presentes em efluentes contaminados com íons Cr^{3+} e Pb^{2+} . A autora aplicou a adsorção em um sistema de banho finito realizando estudos de cinética e equilíbrio, alcançando resultados satisfatórios, pois a remoção atingiu um percentual de 95% para o chumbo (II), e 99% para o cromo (III).

Lucena (et al, 2012) utilizaram como bioadsorventes as folhas desidratadas de Erva-sal (*Atriplex Nummularia Lindl*) e Taro (*Colocasia Antiquorum Schott*), para remoção de íons Cu^{2+} de soluções aquosas com o objetivo de investigar a capacidade máxima de adsorção e avaliar os parâmetros cinéticos. Os resultados obtidos nesse estudo, mostraram que, em soluções com concentrações metálicas baixas (200-300 mg/L) os percentuais adsorvidos foram superiores a 60%. Em contrapartida, quando tratou-se de concentrações mais elevadas, houve um decaimento percentual significativo.

Pietrobelli (2007) por sua vez utilizou como bioadsorvente a macrófita aquática, *Egeria densa*, seca, no processo de remoção dos íons metálicos Cd (II), Cu (II) e Zn (II). Nesse caso, foram realizados testes para verificação da influência do pH, temperatura de secagem do bioadsorvente, temperatura de bioadsorção e tamanho das partículas a serem utilizados nos testes cinéticos e de equilíbrio. No teste de temperatura de secagem e de bioadsorção, a autora concluiu que, para as condições de estudo aplicadas, a maior porcentagem de remoção ocorreu na temperatura de secagem ambiente e a temperatura de bioadsorção de 30°C. A influência da variação do tamanho das partículas do bioadsorvente também foi investigada, apresentando uma diferença insignificante na porcentagem de

remoção. Já na avaliação da influência do pH verificou-se, no teste cinético, que para os íons Cd (II) e Zn (II) ocorreu uma redução no tempo de equilíbrio de 1 hora (sem ajuste) para 45 minutos (pH 5) e para o íon Cu (II) ocorreu uma redução no tempo de equilíbrio de 12 horas (sem ajuste) para 2 horas (pH 5), com aumento na taxa de remoção de 60 para 70%.

Diante desses casos, observa-se que a utilização de bioadsorventes para a descontaminação de efluentes contendo metais pesados vem se apresentando como uma alternativa viável. Espera-se, portanto que, o bagaço de cana de açúcar utilizado nesse estudo, apresente potencial significativo para adsorção dos de chumbo (II) e zinco (II).

2.7.1 Bagaço de cana de açúcar

O Brasil é o maior produtor mundial de cana de açúcar. De acordo com a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) a safra nacional brasileira 2013/2014 produziu cerca de 658,8 milhões de toneladas de cana de açúcar colhida. Já para a safra 2014/2015, estima-se uma produção de 642,1 milhões de toneladas, ou seja, uma queda de 2,5% em relação ao volume anterior. Mas, mesmo com esse decréscimo, o Brasil continua se destacando na sua produção extrema de cana de açúcar.

Vale salientar que, assim como toda atividade produtiva geram resíduos, o setor de processamento e industrialização da cana de açúcar também gera, tendo como o principal resíduo, o bagaço.

Em média, para cada tonelada de cana de açúcar, 280 kg de bagaço são gerados. Aproximadamente 90% dele é queimado para produzir vapor, para então co-gerar energia para os motores da usina, o que resulta em um grande impacto ambiental (PEREIRA, 2008 apud GOLDEMBERG, 2000). Além dessa quantidade reaproveitada para os motores da usina, a estimativa é que existe ainda, uma quantidade excedente de bagaço de cana-de-açúcar correspondente a 8% nas destilarias anexas e 12% nas autônomas, que poderia ter outros destinos, inclusive ser empregado de forma a melhorar a qualidade do meio ambiente (PEREIRA, 2008 apud AGUIAR e MENEZES, 2002). Um destino ecologicamente correto desse resíduo seria na aplicação de processos adsorptivos de contaminantes inorgânicos.

2.8 Técnica Analítica: Espectrofotometria

A espectrofotometria é uma técnica analítica que utiliza a luz para medir a concentração de espécies químicas. Este método analítico baseia-se na interação (absorção

e/ou emissão) da matéria com a energia radiante, ou seja, radiação eletromagnética quando os elétrons se movimentam entre níveis energéticos (a partir da absorção luminosa, a energia da espécie é aumentada e há promoção deste para um estado excitado que possui maior energia que o seu estado fundamental). Uma vez que diferentes substâncias têm diferentes padrões de absorção, a espectrofotometria permite-nos, por exemplo, identificar substâncias com base no seu espectro. Permite também quantificá-las, uma vez que a quantidade de luz absorvida está relacionada com a concentração da substância.

Para determinação da concentração de um soluto em uma amostra por espectrofotometria, temos a comparação da absorbância da amostra com uma solução padrão, na qual já é conhecida a concentração do soluto. Em geral, é utilizada uma solução-padrão com diferentes concentrações (padrões de referência), que tem sua absorbância determinada. Esses padrões são preparados diluindo-se a solução-padrão na proporção necessária para a obtenção das concentrações desejadas. Com os valores de absorbância e de concentração conhecidos, pode-se traçar um gráfico cujo perfil é conhecido como “curva-padrão” ou “curva analítica”.

O conhecimento da absorção de luz pela matéria é a forma mais usual de determinar a concentração de compostos presentes em solução. A maioria dos métodos utilizados em bioquímica clínica envolve a determinação espectrofotométrica de compostos corados (cromóforo) obtidos pela reação entre o composto a ser analisado e o reagente (cromogênico), originando um produto colorido. Os métodos que se baseiam nesse princípio são denominados métodos colorimétricos, os quais geralmente são específicos e muito sensíveis.

3 METODOLOGIA

Todas as atividades foram desenvolvidas no Laboratório de Ensino e Tecnologia Química (LETEQ), e no Laboratório de Pesquisa e Ciências Ambientais (LAPECA), ambos pertencentes ao Departamento de Química da Universidade Estadual da Paraíba, campus I.

3.1 Preparação do Adsorvente: Bagaço de Cana-de-Açúcar

O bagaço da cana de açúcar in natura foi obtido de um ponto comercial de cana-de-açúcar situado na Rua João Pessoa, da cidade de Campina Grande-PB. O seu preparo consistiu na retirada da parte maciça do bagaço, que em seguida foram cortados em pequenos pedaços e lavados em água corrente até retirar todo o açúcar presente. Em seguida, foram triturados em um liquidificador industrial e secos em estufa por cerca de 60 horas, porém, mantendo-se as características equivalentes a 24 horas de secagem, a uma temperatura de 50°C. Posteriormente, a biomassa foi separada em peneiras com granulometria de 2,38 mm e 1,00mm. O bagaço utilizado nesse estudo obteve uma granulometria média de 1,69mm. Na Figura 4 pode-se constatar a aparência final da biomassa de bagaço de cana, após preparação.

Figura 4 - Bagaço de cana-de-açúcar preparado para análises.



FONTE: própria, 2014.

Após toda a preparação, acondicionou-se a biomassa em sacos herméticos para evitar o contato da mesma com a umidade do ambiente.

3.2 Estudo Do Equilíbrio

Para avaliar o equilíbrio da adsorção, foram colocados 1,000 g do bagaço de cana – de – açúcar em contato com 35 mL da solução contaminante, sob agitação constante de 150 rpm,

durante um período de 60 minutos. Para cada ensaio, a solução contaminante teve sua concentração variada num intervalo de 100 a 1000 ppm. Esse estudo do equilíbrio foi realizado num sistema de banho finito, como está representado na Figura 5.

Figura 5 - Estudo do equilíbrio, em sistema de banho finito.



FONTE: própria, 2015.

Concluindo o tempo do processo, a biomassa foi separada de cada solução por meio de pequenas peneiras convencionais, para determinação da concentração metálica através do método espectrofotométrico.

3.3 Estudo da Adsorção em Sistema de Leito Fixo

As condições de estudo dos ensaios realizados no sistema de leito fixo, estão descritos na Tabela 3 a seguir.

Tabela 3 - Condições de operação da coluna de leito fixo para adsorção de íons metálicos.

PARÂMETROS	CONDIÇÕES UTILIZADAS
Adsorbatos	Zn ²⁺ e Pb ²⁺
Adsorvente	Bagaço de cana-de-açúcar
Concentração de entrada	1000 ppm
Diâmetro da partícula adsorvente	0,00169 cm
Massa do leito	1,000 g
Diâmetro da coluna	1,3 cm

Temperatura de operação	25 °C
Altura da coluna	12 cm
Vazões de operação	5,0; 8,0; 12,8; 13,0 (mL/s)
Condições de ciclo	Aberto e fechado
Direção do Fluxo	Descendente

FONTE: própria, 2015.

Vale salientar que, os tipos de vazões de operação e condições de ciclo diferenciam-se para o tipo de adsorbato utilizado, o que será detalhado posteriormente. As vazões utilizadas foram definidas por limitações operacionais do sistema.

3.3.1 Adsorção do Chumbo e Zinco

No estudo da adsorção do chumbo e zinco, utilizou-se uma coluna cilíndrica de vidro, sendo esta completamente preenchida com a biomassa numa quantidade exata de 1,000 g, através da qual se deu a passagem em fluxo descendente do efluente a ser tratado. A altura do leito foi equivalente a altura da coluna, 12 cm.

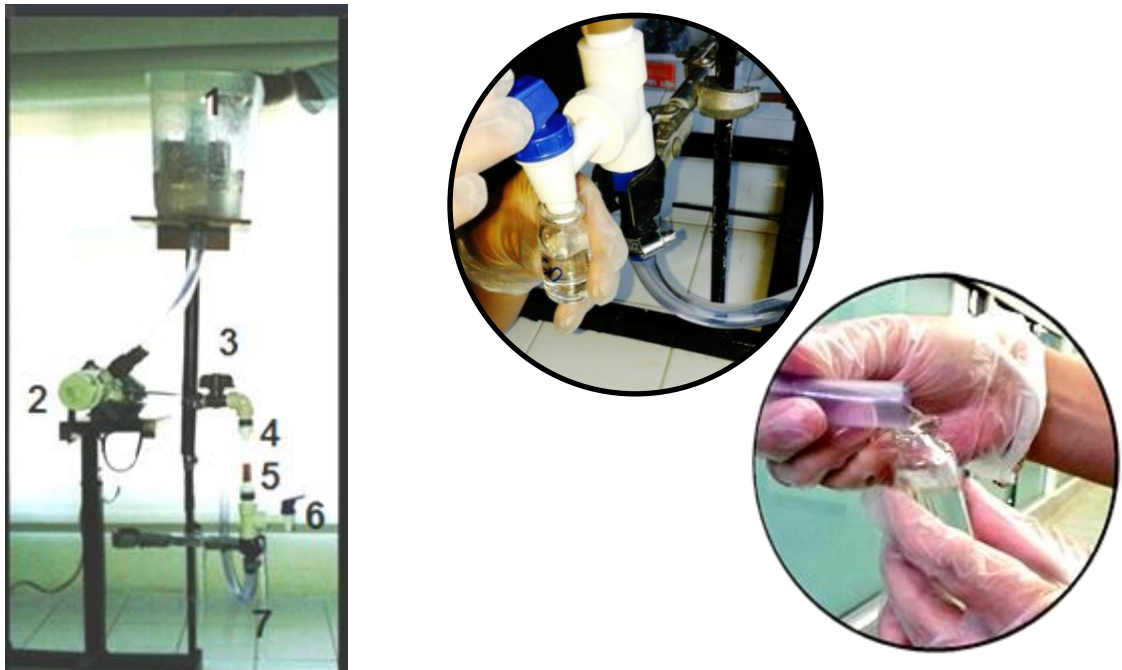
No estudo particular do chumbo, o processo foi conduzido em ciclo fechado por um período de 60 minutos. Realizaram-se ensaios com variação da vazão de alimentação, sendo que no primeiro ensaio, esse parâmetro foi fixado em 12,8 mL/s, e no posterior, fixou-se em 5,0 mL/s. Nos primeiros 20 minutos, foram coletadas amostras do fluido na posição inferior, na saída da coluna, em intervalos de 1 minuto entre as coletas. Nos quarenta minutos finais do processo, o intervalo de coleta foi ampliado para 5 minutos entre uma amostra e outra.

No caso do estudo do zinco, o processo desta vez foi conduzido em ciclo aberto por um período de 200 segundos. Realizaram-se ensaios também com variação da vazão de alimentação, sendo que no primeiro ensaio, esse parâmetro foi fixado em 13,0 mL/s, e no ensaio posterior, fixou-se em 8,0 mL/s. A cada 10 segundos, foram coletadas amostras do fluido na posição inferior da coluna, com intervalos de 2 segundos entre as coletas. O tempo de coleta manteve-se até o término do ensaio, completando os 200 segundos.

O aparato experimental para condução da adsorção dos metais em leito fixo está apresentado na Figura 6, na qual se visualizam as diversas partes do sistema: recipiente de alimentação, contendo o efluente (1), bomba para circulação do fluido (2), válvula para controle do fluxo (3), coluna de leito fixo (4) preenchida com biomassa (5), válvula para

coleta de amostras (6) e mangueira de reciclo (7). Em detalhe ampliado, pode-se observar o momento de coleta das amostras de chumbo pela torneira, e das amostras de zinco diretamente na mangueira.

Figura 6 - Aparato experimental para adsorção de chumbo e zinco em efluente – coluna de leito fixo.



FONTE: própria, 2014.

É importante salientar que, as partes descritas acima referem-se ao sistema montado para adsorção do chumbo. Como na adsorção do zinco o processo ocorreu em ciclo aberto, o sistema modifica sua estrutura apenas na parte da mangueira de reciclo (7), deixando, portanto, que o efluente passasse direto pela mangueira ocorrendo imediatamente a coleta das amostras, como foi mostrado em detalhe ampliado.

3.4 Análise Espectrofotométrica

As medidas de absorvância das soluções finais foram determinadas utilizando o método espectrofotométrico. Entretanto, para que fosse feita a leitura das concentrações resultantes, foi necessária a diluição de cada amostra na razão 1:50 e quando necessário na razão de 1:100, de forma a ajustar cada alíquota à capacidade de leitura do espectrofotômetro utilizado. Essas diluições foram realizadas para as amostras de todos os ensaios. Diversas amostras prontas para leitura podem ser visualizadas na Figura 7.

Figura 7 - Amostras recolhidas do procedimento experimental, diluídas para posterior leitura.



FONTE: própria, 2014.

As determinações da concentração de chumbo e zinco foram realizadas com o agente complexante PAR 4-(2-piridilazo resorcinol) na forma de sal sódico, em concentrações pré-determinadas. Inicialmente, foi verificado o espectro de absorção do PAR e das soluções contendo nitrato de chumbo e nitrato de zinco no intervalo de 330 a 660 nm, estabelecendo-se como adequado para as medidas de concentração o comprimento de onda de 547 nm para o chumbo e 526 nm para o zinco.

As complexações Pb-PAR e Zn-PAR foram realizadas em pH próximo de 9,0 . Para garantir esta faixa de pH foi utilizado uma solução de tampão de bórax (tetraborato de sódio- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) á 0,05mol/L.

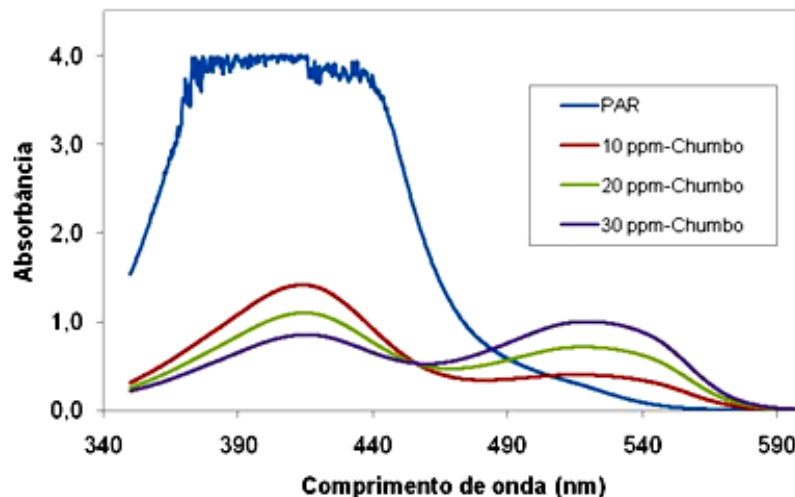
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estudo Espectrofotométrico Uv-Vis

4.1.1 Determinação das concentrações de Pb^{2+}

Os resultados das análises espectrofotométricas da solução nítrica de chumbo complexada em diferentes concentrações podem ser observadas na Figura 8, sob a forma de curva de varredura.

Figura 8 - Espectro de absorção de soluções Chumbo-PAR, complexadas em pH 9,0.



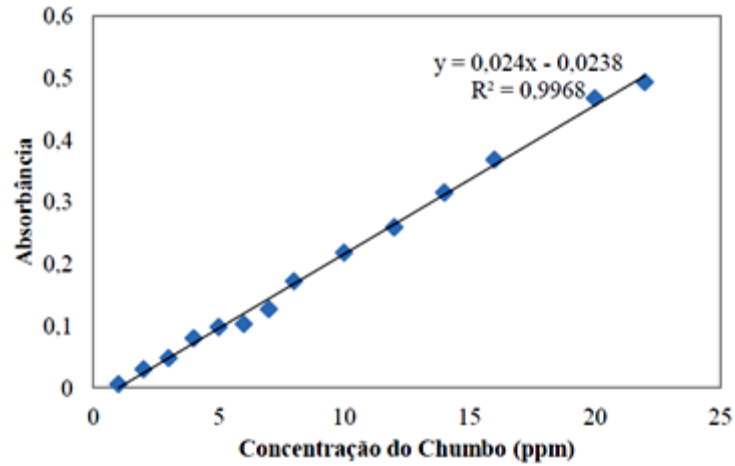
FONTE: própria, 2011.

Determinou-se a curva de varredura para obtenção do comprimento de onda adequado para então conhecer as concentrações das amostras de chumbo após a adsorção.

Sendo assim, de acordo com a Figura 8, estabeleceu-se o comprimento de onda em 547 nm para analisar posteriormente as amostras de chumbo. Tal comprimento foi estabelecido visto que é o ponto máximo de absorbância para o íon metálico, e ao mesmo tempo o ponto mínimo de absorbância para o complexante PAR, uma vez que este apresenta coloração e pode interferir na detecção espectrofotométrica do metal.

A Figura 9 por sua vez, representa a curva de calibração para o complexo Pb-PAR em diversas concentrações, no comprimento de onda de 547 nm. Por meio dessa curva de calibração, cada leitura de absorbância foi convertida em concentração do metal correspondente.

Figura 9 - Curva de calibração para soluções em diversas concentrações do complexo Chumbo-PAR.



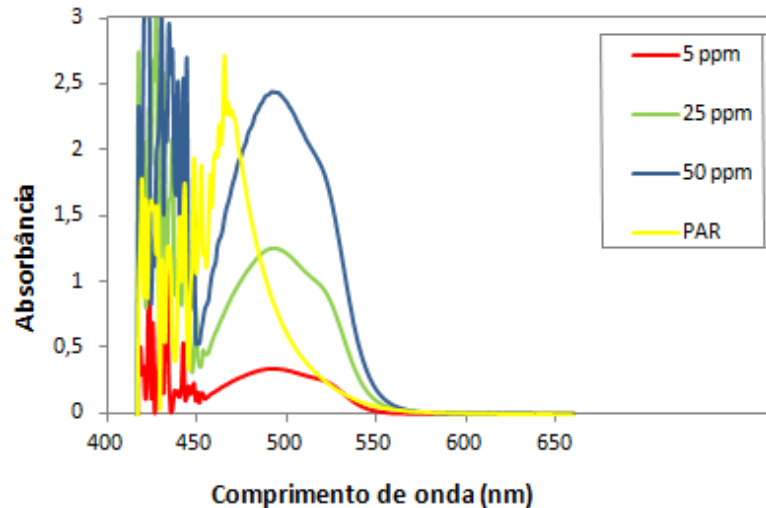
FONTE: Batista, 2014.

A curva de calibração apresenta comportamento satisfatório, sendo comprovado através do seu coeficiente de correlação próximo da unidade. Isso significa que o método mostra ser preciso para determinar as concentrações de chumbo no comprimento de onda estabelecido.

4.1.2 Determinação das concentrações de Zn^{2+}

No estudo espectrofotométrico do Zinco, realizou-se também análises para obter a curva de varredura do metal em diversas concentrações. A Figura 10 apresenta as bandas espectrais correspondente às soluções metálicas em três concentrações diferentes.

Figura 10 - Espectro de absorção de soluções Zinco-PAR, complexadas em pH 9,0.

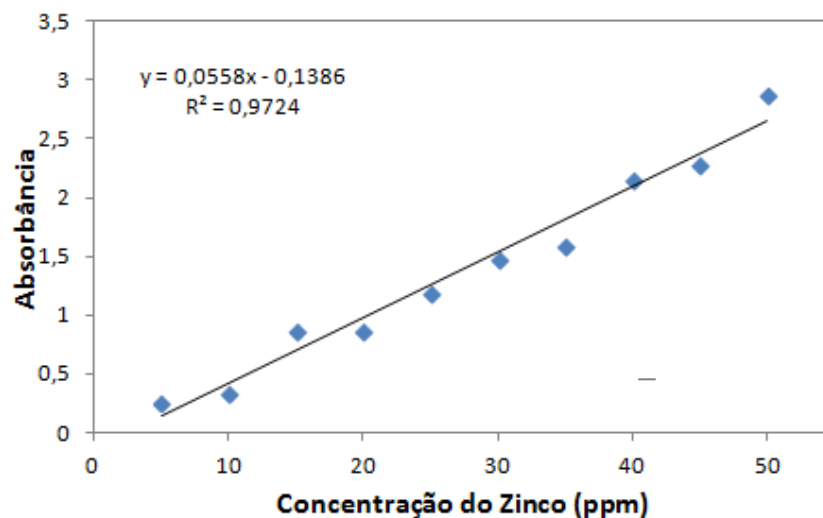


FONTE: própria, 2014.

Da mesma forma que foi feito no estudo do chumbo, o comprimento de onda selecionado para as análises posteriores foi escolhido de maneira que apresentasse o ponto máximo de absorbância para o íon Zn^{2+} , e ao mesmo tempo o ponto mínimo de absorbância para o complexante PAR. Então, como é visto no gráfico acima, o comprimento de onda que segue essa lógica corresponde á 526 nm.

E então, realizou-se a curva de calibração no comprimento de onda em 526 nm, visto na Figura 11.

Figura 11 - Curva de calibração para soluções em diversas concentrações do complexo Zinco-PAR.



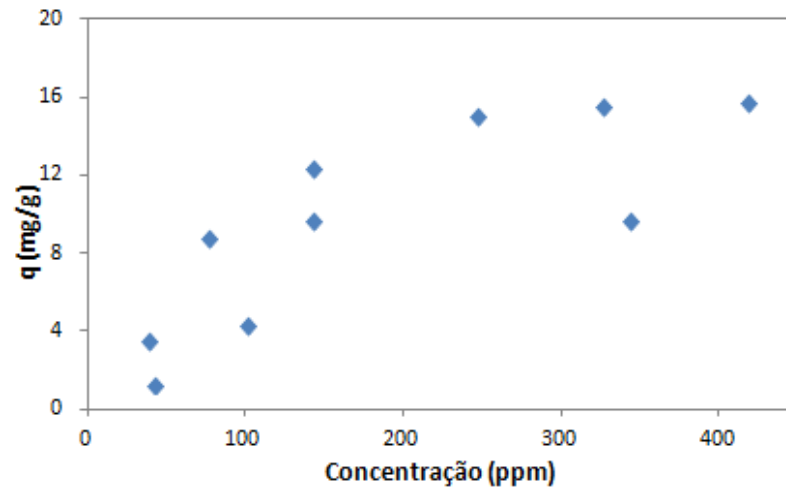
FONTE: própria, 2014.

De acordo com a curva de calibração acima, percebe-se que, há algumas variações quanto á ordem dos pontos dispersos no gráfico originando a curva. Porém, apresenta um coeficiente de correlação aceitável, visto que o mesmo aproxima-se da unidade, o que garante precisão ao método.

4.2 Isoterma de Equilíbrio do Metal Pb^{2+}

A quantidade do metal Pb^{2+} retido por grama do adsorvente e sua concentração na fase fluida em equilíbrio, á temperatura constante de 25 °C ($\pm 2^\circ C$) gera graficamente uma isoterma de adsorção, representada na Figura 12.

Figura 12 - Isoterma de equilíbrio do Chumbo.



FONTE: própria, 2015.

Nas concentrações iniciais, a curva tende a formar uma modelagem côncava voltada para baixo, e para as concentrações finais, o perfil modifica apresentando-se agora como retilínea. Isso ocorre porque a isoterma atingiu seu equilíbrio, ou seja, a partir desse ponto a capacidade de remoção do bagaço nessas condições mantém-se constante. De acordo com a Figura 12, pode-se observar que, a capacidade máxima de adsorção de Chumbo em bagaço de cana-de-açúcar, nas condições estudadas, foi de aproximadamente 18 mg/g.

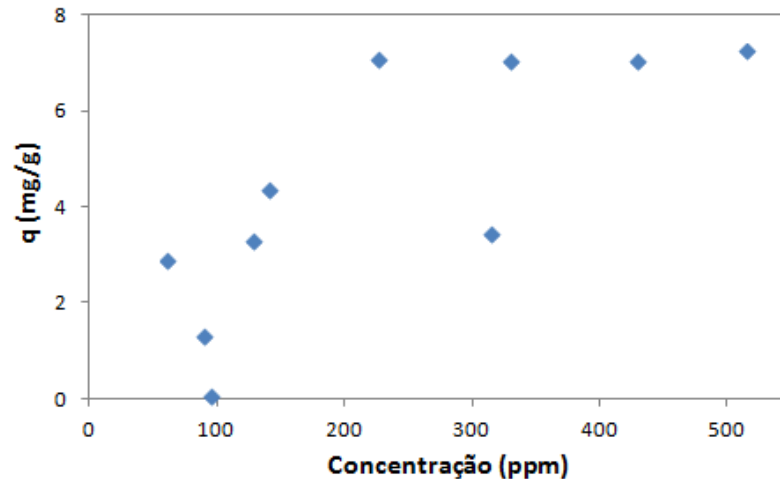
Outro fator importante a considerar é a descontinuidade de alguns pontos, podendo ser explicado pela forma com o qual a adsorção ocorre. Provavelmente, em alguns desses pontos, o chumbo além de ter sido adsorvido nos sítios ativos da biomassa, pode também ter sido retido pelos espaços vazios presentes entre as partículas da mesma, gerando essas pequenas descontinuidades. Isso ocorreu também no estudo de Lira (2014) que por sua vez utilizou o bagaço de cana de açúcar para remover íons Cromo de soluções sintéticas. A autora obteve isotermas com algumas desuniformidades além de não atingir o equilíbrio. Dessa forma, Lira (2014) explicou que, além disso ter ocorrido devido a remoção do metal entre as partículas adsorventes, ocorreu também pelo fato de que a biomassa utilizada não apresenta sítios ativos idênticos e não são energeticamente uniformes. Além do que, o bagaço de cana-de-açúcar, adsorve também água, podendo ser um fator responsável pelo deslocamento dos pontos.

O mesmo pode ter ocorrido nesse estudo do chumbo visto que, o adsorvente apresenta origem natural, e por isso não apresenta uma superfície com sítios ativos idênticos.

4.3 Isoterma de Equilíbrio do Metal Zn^{2+}

A quantidade do metal Zn^{2+} retido por grama do adsorvente e sua concentração na fase fluida em equilíbrio, á temperatura constante de 25 °C ($\pm 2^\circ C$) gera graficamente uma isoterma de adsorção, representada na Figura 13.

Figura 13 - Isoterma de equilíbrio de Zinco.



FONTE: própria, 2015.

De acordo com a Figura 13, observa-se que, a isoterma assemelha-se ao modelo da isoterma tipo I de Brunauer que, refere-se á sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas.

Porém, vale salientar que, em alguns pontos ocorrem pequenos desajustes no perfil da isoterma, o que pode ser explicado pelo mesmo fenômeno que provavelmente ocorreu na adsorção do chumbo, visto anteriormente.

De maneira geral, a isoterma cresce continuamente, até que a biomassa fique saturada, e alcance sua estabilidade. Nesse caso, prevê-se que, em concentrações maiores, o poder adsortivo não sofreria modificação, pois o equilíbrio do sistema foi atingido, tendo como capacidade máxima adsortiva, aproximadamente 7mg/g.

4.4 Adsorção de Pb^{2+} em Leito Fixo

As porcentagens adsorvidas de chumbo nas diferentes vazões estabelecidas foram determinadas através da relação da concentração do íon presente na solução no momento inicial e no momento final das análises, representada pela Equação 1:

$$\text{Ads (\%)} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

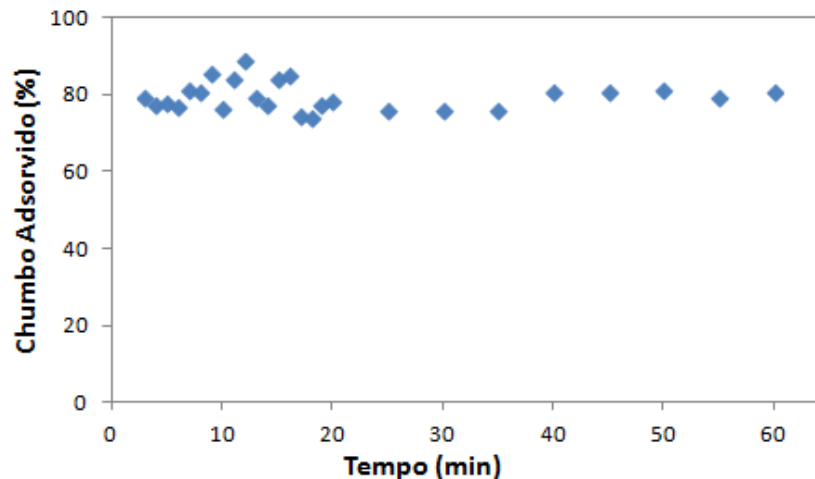
Onde,

C_i = concentração inicial do íon Pb^{2+} na fase fluida;

C_f = concentração final do íon Pb^{2+} na fase fluida.

Os resultados obtidos considerando a vazão de alimentação do sistema em 12,8 mL/s partindo de uma concentração inicial de 1000 mg/L do metal em bagaço de cana de açúcar, está representado na Figura 14.

Figura 14 - Porcentagem adsorvida de Pb^{2+} em bagaço de cana de açúcar no sistema de leito fixo, para a vazão de 12,8 mL/s.

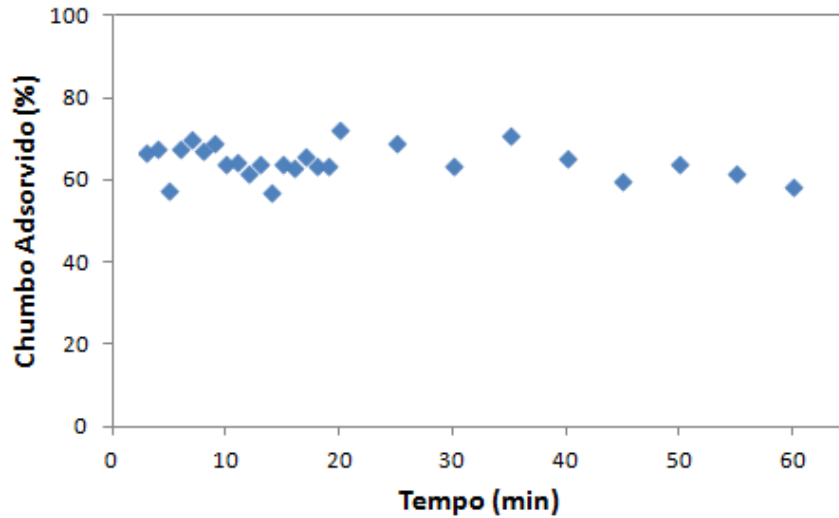


FONTE: própria, 2014.

A representação gráfica mostra que, o processo ocorreu de maneira eficiente com relação ao percentual de metal adsorvido. O potencial de retenção da biomassa juntamente com a vazão e o tempo de contato estabelecido gerou uma rápida adsorção, visto que nos primeiros minutos quase 80% do metal já tinha sido removido, mantendo esse potencial praticamente constante até o fim do processo.

Mantendo as mesmas condições de operação e variando apenas a vazão de alimentação, realizou-se mais um ensaio, agora com a vazão de 5,0 mL/s. Nesse caso, o percentual adsorvido do metal no decorrer do processo está representado na Figura 15.

Figura 15 - Porcentagem adsorvida de Pb^{2+} em bagaço de cana de açúcar no sistema de leito fixo, para a vazão de 5,0 mL/s.



FONTE: própria, 2014.

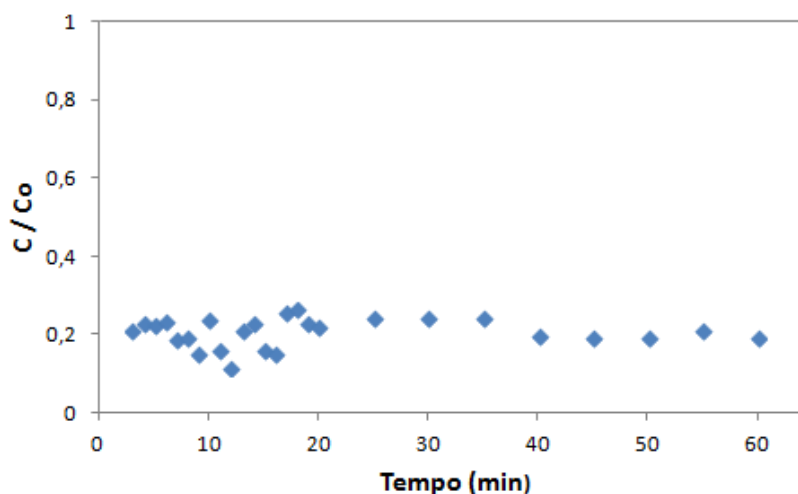
Nesse caso, a adsorção também ocorreu de maneira rápida, porém houve um decaimento percentual em aproximadamente 10% quando comparado com o ensaio realizado na vazão de 12,8 mL/s, entendendo-se que, numa vazão maior, a solução circula mais vezes pelo sistema fazendo com que haja uma maior remoção dos íons do que num ensaio com a vazão menor.

Observando o gráfico acima, percebe-se que, nos primeiros minutos houve uma remoção de quase 70% do metal mantendo-se nessa média praticamente até o fim do processo. Esses valores mostram que a biomassa atingiu a saturação nesse percentual, pois praticamente não houve variação do potencial de remoção com o aumento do tempo de contato.

Mesmo havendo um decaimento da capacidade adsorviva devido à diminuição da vazão de alimentação, considera-se que os dois experimentos apresentaram boa eficiência.

Obtiveram-se também curvas de ruptura utilizando as duas vazões citadas, mantendo-se fixa em ambos os casos, a altura da biomassa empacotada e a concentração da solução metálica. A Figura 16 representa a curva de ruptura da adsorção do chumbo na vazão de 12,8 mL/s.

Figura 16 - Curva de ruptura para adsorção de Chumbo em bagaço de cana de açúcar, tendo a solução inicial com concentração de 1000 ppm, e a vazão de alimentação em 12,8 mL/s.

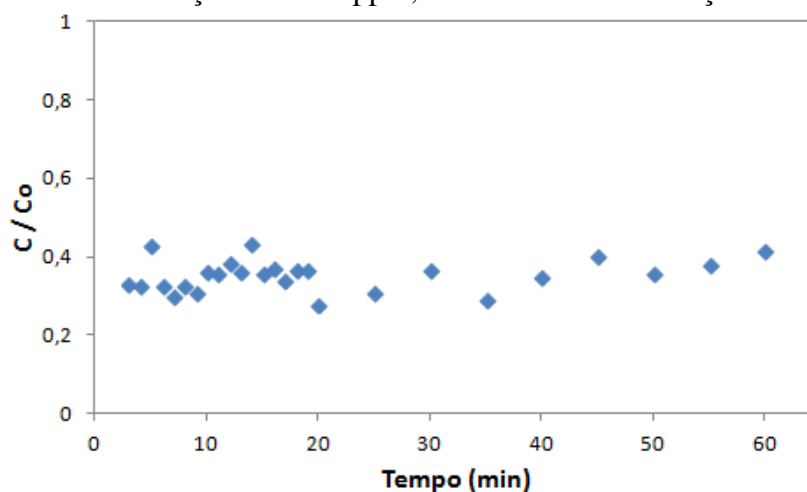


FONTE: própria, 2014.

De acordo com a Figura 16, observa-se que a fase inicial do processo é difícil de ser acompanhada. Isso é explicado pela rapidez com a qual a adsorção ocorre, o fato é que, quando o soluto penetra no leito já é rapidamente adsorvido, de modo que sua concentração se aproxima de zero. Mas, é importante salientar que, a concentração não chega exatamente a zero, pois a biomassa atinge o ponto de saturação antes que todos os íons metálicos sejam retidos da solução.

Modificando-se a vazão para 5,0 mL/s, originou-se a curva de ruptura expressada na Figura 17.

Figura 17 - Curva de ruptura para adsorção de Chumbo em bagaço de cana de açúcar, tendo a solução inicial com concentração de 1000 ppm, e a vazão de alimentação em 5,0 mL/s.



FONTE: própria, 2014.

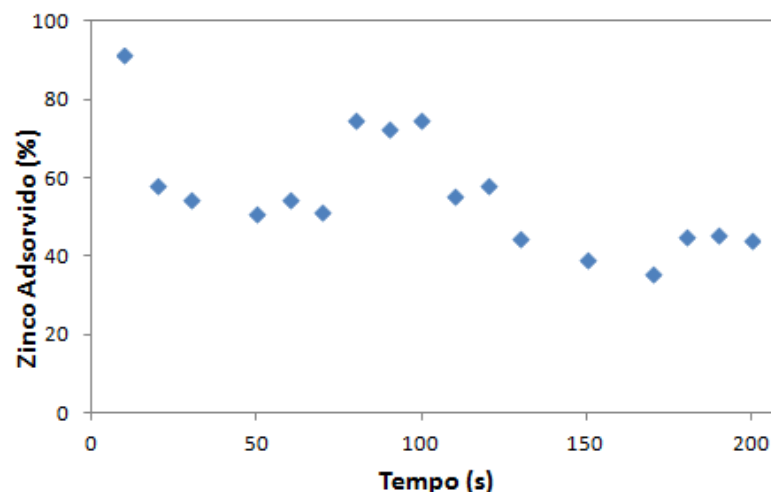
A curva de ruptura apresentada agora é bastante semelhante à anterior. Em ambos os casos, embora a cinética dificulte o acompanhamento inicial do processo, certifica-se que a biomassa saturou-se nos minutos iniciais atingindo o equilíbrio num percentual satisfatório de remoção metálica.

Observando as figuras 16 e 17 percebe-se que, independente da vazão de alimentação os gráficos não apresentam a região curvilínea típica de uma curva de ruptura o que dificulta o acompanhamento inicial do processo. Isso é resultado da baixa resistência que os íons Pb^{2+} apresentam quando entram em contato com a biomassa, e dessa forma, são rapidamente retidos. Nesses casos seria necessário diminuir o intervalo de tempo entre as coletas das amostras, principalmente nos minutos iniciais do ensaio para que seja possível acompanhar detalhadamente a formação da curva e em seguida o equilíbrio.

4.5 Adsorção do Zn^{2+} em Leito Fixo

Os resultados obtidos considerando a vazão de alimentação do sistema em 13,0 mL/s partindo de uma concentração inicial de 1000 mg/L de nitrato de zinco em bagaço de cana de açúcar, está representada na Figura 18.

Figura 18 - Porcentagem adsorvida de Zn^{2+} em bagaço de cana de açúcar no sistema de leito fixo, para a vazão de 13,0 mL/s.



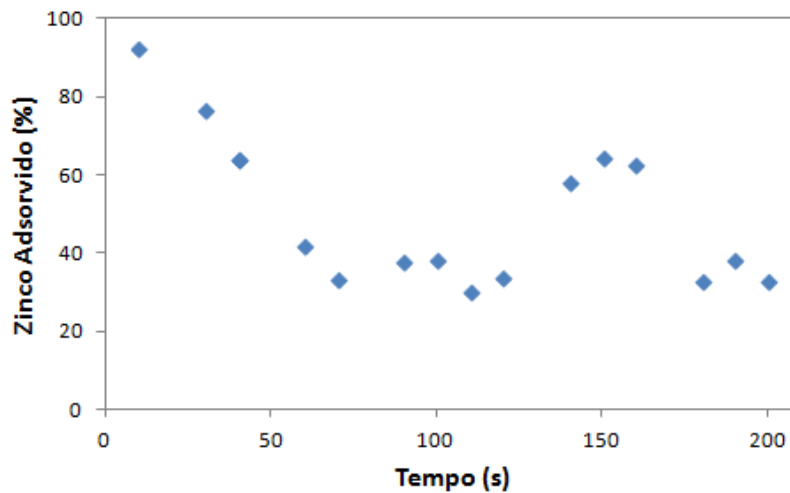
FONTE: própria, 2015.

Nesse primeiro ensaio, uma questão notável é a rápida adsorção, assim como também visto no estudo adsorptivo do chumbo. Observa-se que, nos 10 primeiros segundos ocorreu uma remoção de 91,4% do zinco presente na solução, já no tempo de 20 segundos, a

eficiência diminuiu para 58,3% e tende a decrescer de acordo com o passar do tempo, apresentando pequenas discrepâncias.

Os resultados obtidos considerando a vazão de alimentação do sistema em 8,0 mL/s partindo de uma concentração inicial de 1000 mg/L do metal em bagaço de cana de açúcar, está representado na Figura 19.

Figura 19 - Porcentagem adsorvida de Zn^{2+} em bagaço de cana de açúcar no sistema de leito fixo, para a vazão de 8,0 mL/s

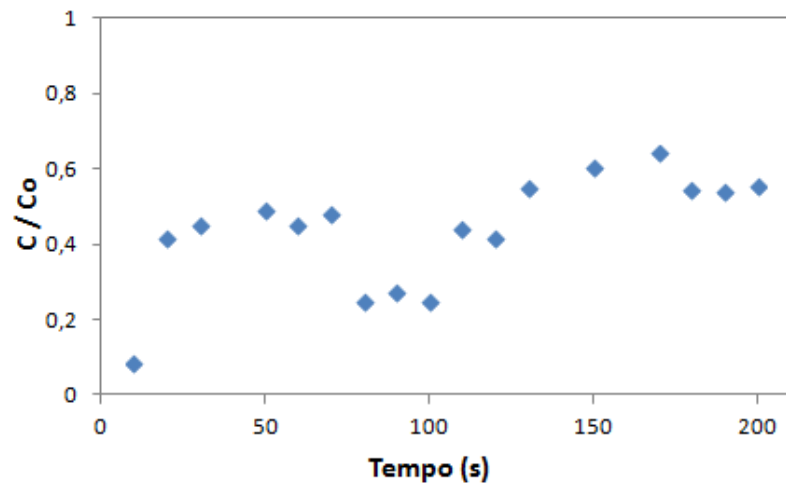


FONTE: própria, 2015.

Através da Figura 19, é possível acompanhar melhor a fase inicial do processo, comparando com o ensaio feito na vazão de 13,0 mL/s. Nesse caso, a diminuição da remoção de zinco ocorre significativamente até os 60 segundos, e então atinge o equilíbrio. É importante perceber também que, nos tempos próximos de 150 segundos ocorreram alguns desajustes na continuidade da remoção, assim como também ocorreu em alguns momentos do ensaio anterior. Em ambos os casos, isso é explicado pela origem natural da biomassa que lhe confere características de não uniformidade da estrutura, e então torna o processo adsorvivo de difícil previsão, visto ser um fenômeno essencialmente de superfície.

Obteve-se também curvas de ruptura tendo a vazão como parâmetro variável, mantendo-se fixa a altura da biomassa empacotada e concentração da solução a ser analisada. A Figura 20 representa a curva de ruptura da adsorção do zinco em uma vazão de 13,0 mL/s.

Figura 20 - Curva de ruptura para adsorção de Zinco em bagaço de cana de açúcar, tendo a solução inicial com concentração de 1000 ppm, e a vazão de alimentação em 13,0 mL/s.

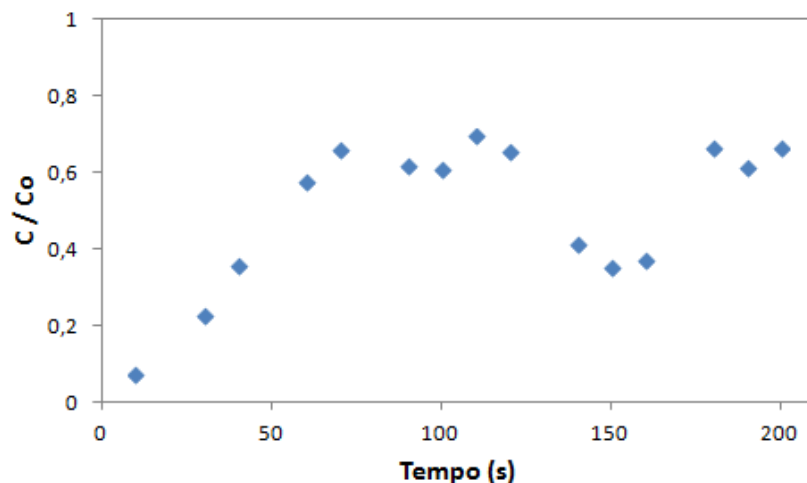


FONTE: própria, 2015.

Na Figura 20 é possível acompanhar de maneira geral o sentido pelo qual o processo ocorre. Mas de fato, este atinge o equilíbrio de saturação rapidamente sem que haja um acompanhamento detalhado do início desse fenômeno, pois nos 10 segundos iniciais a razão entre concentração final e concentração inicial do metal é bem pequena, e logo nos próximos 10 segundos essa relação aumenta de uma maneira que já atinge o equilíbrio, mostrando que a solução metálica chega ao limite de ter sua concentração modificada através da retenção dos íons pela biomassa.

Alterando-se a vazão de operação para 8,0 mL/s, obteve-se a curva de ruptura correspondente, representada na Figura 21.

Figura 21 - Curva de ruptura para adsorção de Zinco em bagaço de cana de açúcar, tendo a solução inicial com concentração de 1000 ppm, e a vazão de alimentação em 8,0 mL/s.



FONTE: própria, 2015.

De acordo com a Figura 21, observa-se que, no ensaio ocorrido na vazão de 8,0 mL/s os íons Zn^{2+} apresentaram maior resistência á serem retirados do fluido pelas partículas da biomassa. Isso porque a região de ruptura é nitidamente detalhada, visto que a cada ponto inicial a curva vai se formando, e então, atinge praticamente o equilíbrio até o final do processo. Entende-se que, esse acompanhamento também foi possível, pelo fato das coletas terem sido realizadas em pequenos intervalos de tempo, diferentemente no estudo do Chumbo que por sua vez, as amostras foram coletadas em intervalo de tempo mais amplo.

Esse ensaio mostrou-se bastante condizente com a teoria do processo explicado por Moraes (2005, p. 17) onde diz que nesse tipo de estudo, “á medida que a solução continua atravessando o leito, a zona de adsorção vai descendo como uma verdadeira onda que se propaga com velocidade inferior à velocidade superficial da solução que atravessa o leito”.

5 COMENTÁRIOS FINAIS

O bagaço da cana-de-açúcar, nesse estudo, mostrou ser um material natural que apresenta uma capacidade significativa de remover metais pesados presentes em efluentes líquidos. Isso foi comprovado para os íons Pb^{2+} e Zn^{2+} que, através das análises de isothermas de equilíbrio e do estudo em sistema de leito fixo conseguiu adsorver consideravelmente parte desses metais.

De acordo com as isothermas obtidas, pode-se concluir que a capacidade de adsorção do bagaço de cana de açúcar é bastante proveitosa para esse tipo de estudo, pois, a retenção de chumbo foi de aproximadamente 18 mg para cada grama do bagaço, e para o zinco foi de aproximadamente 7 mg do metal para cada grama do bioadsorvente. As isothermas mostraram então a capacidade de adsorção do bagaço para cada tipo de metal estudado, e esse potencial foi comprovado nas análises realizadas no sistema de leito fixo.

Analisando a adsorção do Chumbo, aproximadamente 80% do metal ficaram retidos na biomassa, mantendo esse percentual em equilíbrio até o término do ensaio. Essa quantidade removida foi obtida com o sistema operando á uma vazão de alimentação correspondente á 12,8 mL/s com reciclo. Quando essa vazão foi diminuída para 5,0 mL/s mantendo o ciclo fechado, a eficiência diminuiu aproximadamente 10%. Com isso pode-se concluir que, ao diminuir a vazão em menos da metade houve pouca influência na capacidade adsortiva, sendo assim, para o chumbo, a biomassa utilizada e o sistema em si, apresentaram valores extremamente satisfatórios.

Com relação á adsorção do Zinco, os resultados foram menos eficientes. Nesse caso, o sistema operou em ciclo aberto e estabeleceu-se a vazão em 13,0 mL/s. A média de remoção do metal foi de 50% nessas condições, e ao diminuir a vazão de alimentação para 8,0 mL/s, e sem reciclo, o potencial diminuiu desta vez para 30%.

Diante dos resultados apresentados, é possível notar que ao diminuir a vazão de alimentação, conseqüentemente ocorre a diminuição da eficiência do processo, esteja o sistema operando em ciclo fechado ou aberto. Dessa forma, entende-se que, uma vazão maior, permite que a transferência dos íons da solução para a biomassa também aumente, resultando em pontos de saturação precoces.

Nesse caso, considera-se que, das vazões analisadas na adsorção do chumbo, a que se torna mais favorável é a vazão de 12,8 mL/s, pois mostrou graficamente que os íons apresentaram baixa resistência á remoção pelo fato de terem sido retidos em um percentual de 80% já nos minutos iniciais do processo. Em contrapartida, o tempo inicial de coletas é

considerado muito amplo, e isso impossibilitou um acompanhamento detalhado da curva de ruptura antes de atingir o equilíbrio.

No caso do Zinco, a vazão favorável é a maior das analisadas, isto é, a vazão de 13,0 mL/s, uma vez que, os íons também se mostraram pouco resistentes á remoção, fazendo com que o equilíbrio fosse atingido já nos segundos iniciais do ensaio.

Do ponto de vista ambiental, a adsorção é um método que vem se destacando em várias pesquisas, no entanto, a utilização de algumas biomassas como o bagaço de cana de açúcar ainda é algo inovador considerado também vantajoso, pois além de tratar da preservação ambiental, os rejeitos orgânicos que se tinha apenas como descartes, hoje estão atribuindo valores e conquistando espaço em processos adsortivos de diversos materiais, inclusive de constituintes tóxicos, como foi discutido neste trabalho.

REFERÊNCIAS

- AHMARUZZAMAN. M, **Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals.** *Advances in Colloid and Interface Science* 166 (2011) 36–59; [journal homepage: www.elsevier.com/locate/cis](http://www.elsevier.com/locate/cis).
- ALLOWAY, B. J; AYRES, D.C. **Chemical principles of environmental pollution.** London. Second edition, 1997. Published by Blackie Academic and Professional. ISBN 0 7514 0380 6.
- AMARAL, S. T; MACHADO, P. F. L; PERALBA, M. C. R; CAMARA, M. R; SANTOS, T; BERLEZE, A. L; FALCÃO, H. L; MARTINELLI, M; GONÇALVES, R. S; OLIVEIRA, E. R; BRASIL, J. L; ARAUJO, M. A; BORGES, A. C. A. **Relato de uma experiência: recuperação e cadastramento de resíduos dos laboratórios de graduação do instituto de química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.** *Quím. Nova* vol.24 núm.3 São Paulo Maio/Junho 2001. ISSN 0100-4042.
- ANJOS, J. A. S. A, **Avaliação da eficiência de uma zona alagadiça (*wetland*) no controle da poluição por metais pesados: o caso da plumbum em Santo Amaro da Purificação/BA.** São Paulo, 2003. Apresentado como tese de doutorado em Engenharia Mineral, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- ANTUNES, L. **Estudo da cinética de adsorção de metais pesados no tratamento de drenagem ácida de mineração utilizando zeólitas do tipo 4^a.** Criciúma, SC: UNESC, 2012. Apresentado como dissertação de mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade do Extremo Sul Catarinense.
- ARAUJO, A. L. P; NOGUEIRA, I. L; SILVA, M. G. C; GIMENES, M. L; BARROS, M. A. S. D. **Tratamento térmico em argila Bentonita para uso na remoção de zinco em leito fixo.** In: CONFERÊNCIA BRASILEIRA SOBRE TEMAS DE TRATAMENTO TÉRMICO, 6., Atibaia. Anais do evento, 2012.
- BATISTA, T. S. **Estudo de adsorção de metais pesados de efluentes utilizando a casca da tangerina como biomassa adsorvente.** Campina Grande, PB: UEPB, 2014. Apresentado como trabalho de conclusão de curso de Química Industrial, Universidade Estadual da Paraíba.
- BERTOLINO, M. L. **A questão ambiental: florestas e biodiversidade.** In: SEMINÁRIO DE RECURSOS HÍDRICOS DA BACIA HIDROGRÁFICA DO PARAÍBA DO SUL: O EUCALIPTO E O CICLO HIDROLÓGICO, 1., 2007, Taubaté. Anais do evento Taubaté: IPABHi, 2007. p. 245-252.
- CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). Resolução Nº 430, de 13 de maio de 2011. **Ministério do Meio Ambiente.** Capítulo II, Seção II, Art. 16, 2011.
- CLARK, H. L. M. **Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café.** Belo Horizonte, MG: UFMG, 2010. Apresentado como dissertação de mestrado em Ciência de Alimentos, Universidade Federal de Minas Gerais.

JUNIOR, O. K. **Modificação química do bagaço de cana e celulose usando anidrido do EDTA. Uso destes materiais na adsorção de metais pesados em solução aquosa.** Ouro Preto, MG: UFOP, 2007. Apresentado como dissertação de mestrado em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto.

KAWAI, B; URIAS, C; LEONEL, L; ALMADO, M. **Poluição ambiental por metais**, 2014. Disponível em: <<http://www.fernandosantiago.com.br/met90.htm>>. Acesso em 25 nov. 2014.

LIRA, T. K. B. **Gerenciamento de resíduos em laboratórios de ensino de química e proposta de tratamento de efluentes por adsorção.** Campina Grande, PB: UEPB, 2014. Apresentado como trabalho de conclusão de curso de Química Industrial, Universidade Estadual da Paraíba.

LUCENA, G. L; SILVA, A. G; HONÓRIO, L. M. C; SANTOS, V. D. **Cinética de Adsorção de cobre (II) utilizando bioadsorventes.** Scientia Plena, v.8, n.9, p.1-6, 2012.

MORAIS, V. L. M. **Purificação de efluentes contaminados com hidrocarbonetos por adsorção em leito fixo de biomassa.** Campina Grande, PB: UFCG, 2005. Apresentado como tese de doutorado em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande.

O QUE É ADSORÇÃO. **Manutenção & Suprimentos.** Renata Branco Editora, 2012. Disponível em:< <http://www.manutencaoesuprimentos.com.br/conteudo/6932-o-que-e-adsorcao/>> Acesso em 03 jun. 2015.

PASCALICCHIO, A. E. **Contaminação por metais pesados; saúde pública e medicina ortomolecular.** São Paulo: Annablume, 2002. 132 p., 14 x 21 cm. Originalmente apresentada como Tese (Doutorado – Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo, 2000). ISBN 85-7419-245-7.

PEREIRA, F. V. **Remoção de íons Zinco (II) de efluentes derivados de processos de galvanoplastia utilizando rejeitos de fibras vegetais modificados quimicamente.** Ouro Preto, MG: UFOP, 2008. Apresentado como dissertação de mestrado em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto.

PETRONI, S. L. G. **Estudos de adsorção de zinco e cádmio em turfa. Potencialidade de utilização de um bioadsorvedor natural em sistemas de tratamento de efluentes.** São Paulo, SP: IPEN, 1999. Apresentado como dissertação de mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear- Aplicações, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares; Autarquia associada à Universidade de São Paulo.

PIETROBELLI, J. M. T. de A, **Avaliação do potencial de bioadsorção dos íons Cd (II), Cu (II) e Zn (II) pela macrófita *Egeria Densa*.** Toledo, PR: UNIOESTE, 2007. Apresentado como dissertação de mestrado em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

PRADA, S. M; OLIVEIRA, C. E. S. **A importância do chumbo na história.** Conselho Regional de Química – IV Região, 2010.

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

SASSIOTTO, M. L. P, **Manejo de resíduos de laboratórios químicos em universidades – Estudo de caso do Departamento de Química da UFSCAR**. São Carlos: UFSCar, 2005. Apresentado como dissertação de mestrado em Engenharia Urbana, Universidade Federal de São Carlos.

SEMEDO, M. F. de F, R. **Importância médico-legal dos metais essenciais: cobre e zinco**. Porto, Portugal, 2014. Apresentado como dissertação de mestrado em Medicina Legal, Instituto de Ciências Biomédicas de Abel Salazar da Universidade do Porto.

SOUZA, R. S; CHAVES, L. H. G; FERNANDES, J. D. **Adsorção de zinco e sua relação com características de solos do Estado da Paraíba**. Revista Brasileira de Ciências Agrárias, Universidade Federal Rural de Pernambuco, vol. 1, núm. 1, p. 1- 6, outubro-dezembro, 2006.

TEIXEIRA, J. A. A. B. **Chumbo**. DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL/BA, 2008.

THOMÉ, L. C. P. **Bioacumulação de íons de Pb+2 na macrófita *Salvinia auriculata***. Toledo: UNIOESTE, 2007. 87 p. Dissertação (Mestrado)- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

TSUTIYA, M. T. **Metais Pesados: O principal fator limitante para o uso agrícola de biossólidos das estações de tratamento de esgotos**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 20., 1999, Rio de Janeiro. Artigo, p. 753-761.

VIEIRA, C. R. de B; DE SOUSA, F.A; DE PAULA, N. T. G; NETO, O. J de L. **Rejeitos químicos laboratoriais: tratamento e conscientizações ambiental e curricular**. Revista Virtual Partes, 2010. Disponível em: <<http://www.partes.com.br/socioambiental/rejeitosquimicos.asp>>. Acesso em 02 ago. 2014.