

Adsorção de Cu^{2+} e Cr^{3+} em efluentes líquidos utilizando a cinza do bagaço da cana-de-açúcar

(Adsorption of Cu^{2+} and Cr^{3+} in waste water using bagasse fly ash)

P. P. L. Ferreira¹, R. M. Braga², N. M. A. Teodoro¹, V. R. M. Melo³, D. M. A. Melo¹, M. A. F. Melo¹

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte, PPGCEM, CCET, Natal, RN, Brasil 59078-970

²Universidade Federal do Rio Grande do Norte, EAJ, Macaíba, RN, Brasil 59280-000

³Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química, Natal, RN, Brasil 59078-970

Resumo

Os efluentes líquidos de algumas indústrias apresentam traços de metais nocivos que possuem propriedade bioacumulativa, o que contribui para o aumento de sua toxicidade. Tendo em vista o crescimento industrial, e o consequente aumento de emissões de contaminantes em efluentes líquidos, a adsorção está entre as operações aplicadas para diminuir as concentrações dos metais a fim de atender a regulamentação ambiental vigente. A biomassa residual vem ganhando destaque no tratamento desses efluentes por se um material renovável e de baixo custo, quando comparado com os adsorventes convencionais. O objetivo deste trabalho é avaliar a eficiência da cinza do bagaço da cana-de-açúcar (CBC) na adsorção dos íons metálicos Cu^{2+} e Cr^{3+} por meio de ensaios de isoterma de adsorção. A CBC foi caracterizada quanto a sua microestrutura, composição química, área de superfície específica e morfologia, e o adsorbato foi analisado por absorção atômica de chama. A CBC apresentou-se de maneira eficaz como um bioadsorvente para ambas as soluções sintéticas, contendo os íons Cu^{2+} e Cr^{3+} , presentes nos efluentes líquidos. As isotermas de adsorção apresentaram um perfil crescente, indicando a eficiência na remoção média de 97,3% para o Cr^{3+} e 96,4% para o Cu^{2+} , podendo este material ser aplicado como adsorvente em efluentes industriais.

Palavras-chave: bioadsorvente, cinza do bagaço da cana-de-açúcar, adsorção, metais, efluentes líquidos.

Abstract

The liquid effluents of some industries have traces of harmful metals having bioaccumulative property, which contributes to the increase in their toxicity. Given the industrial growth, and the consequent increase in contaminant emissions in wastewater, the adsorption is among the operations applied to decrease the concentrations of metals in order to meet current environmental regulations. The residual biomass has been gaining attention in the treatment of these effluents by a renewable material and cost as compared with conventional adsorbents. The present work aims to evaluate the efficiency of sugarcane bagasse (CBC) on the adsorption of metal ions Cu^{2+} and Cr^{3+} , through isotherm adsorption tests. The CBC was characterized regarding its microstructure, chemical composition, specific surface area and morphology, and the adsorbate was analyzed by flame atomic absorption. The CBC has performed effectively as a bioadsorbent for both synthetic solutions containing Cu^{2+} and Cr^{3+} ions present in liquid effluents. The isotherms adsorption showed a growing profile, indicating the average removal efficiency of 97.3% to 96.4% Cr^{3+} , and Cu^{2+} to, this material can be applied as an adsorbent in industrial effluents.

Keywords: bioadsorbent, ash from sugarcane bagasse, adsorption, metals, liquid effluents.

INTRODUÇÃO

A presença de metais nos efluentes líquidos dentro do cenário industrial tem sido de grande preocupação devido à sua toxicidade [1]. Ao contrário dos poluentes orgânicos, os quais em sua maioria são sensíveis à degradação biológica, os íons metálicos são de natureza não biodegradável [2], e sua presença em excesso nos corpos d'água é uma ameaça à fauna e à flora, pois muitos são conhecidos pela natureza carcinogênica [3]. Além de serem capazes de se assimilar a ligantes difusores, macromoléculas ligantes presentes em membranas, as quais conferem propriedades de biocumulação, encarregadas de transformar concentrações consideradas normais em concentrações tóxicas. Os metais podem ser armazenados nos tecidos dos

organismos, causando distúrbios metabólicos nos seres vivos, desequilíbrio da biota e efeitos fisiológicos adversos. As emissões persistentes desses metais garantem os efeitos em longo prazo, mesmo após serem interrompidas [4].

A remoção de íons metálicos é uma tarefa difícil devido ao elevado custo dos métodos de tratamento. Há diversos métodos disponíveis para essa remoção em efluentes líquidos, incluindo troca iônica, extração por solvente, osmose reversa, precipitação, coprecipitação e adsorção. No que se diz respeito à adsorção, o carvão ativado e outros adsorventes a base de carbono são amplamente utilizados por apresentarem versatilidade na remoção desses íons metálicos [5]. Tendo em vista o alto custo e o exaustivo processo para a síntese e regeneração do carvão ativado, há uma contínua busca de adsorventes de baixo custo [6], que

demonstrem semelhante eficiência no processo de adsorção.

A biomassa - todo o recurso renovável oriundo de matéria orgânica (vegetal ou animal) [7] - vem despertando o interesse dos pesquisadores para a produção de bioadsorventes, no tratamento de águas residuais, por estes serem de baixo custo e abundantes na natureza, além de requererem pouco processamento [8]. A biomassa oriunda do meio vegetal, particularmente resíduos agrícolas, ricos em celulose, hemicelulose, lignina, lipídios, açúcares simples dentre outros compostos orgânicos, apresentam grande potencial para adsorção de vários poluentes. Sua composição química pode garantir uma fonte rica para a produção de carvão ativado, podendo conter baixo teor de cinzas e considerável teor de carbono fixo. Portanto, a conversão de resíduos agrícolas em bioadsorventes de baixo custo é uma alternativa promissora para sanar problemas ambientais bem como reduzir os custos de preparação dos adsorventes [9]. Dentre os resíduos agrícolas usados como bioadsorventes, destacam-se casca do arroz [10], sabugo de milho [11], bagaço da cana-de-açúcar [12], mesocarpo do coco [13] e a cinza do bagaço da cana de açúcar (CBC) [14].

O bagaço de cana-de-açúcar é usado para cogeração de energia em substituição ao óleo combustível e outros energéticos. No entanto, o processo produtivo da indústria de cana-de-açúcar gera enormes quantidades de resíduos sólidos na forma de cinzas. A quantidade de resíduo de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar gerada equivale a cerca de 0,5% em peso, em relação à massa inicial do bagaço. No Brasil são produzidas nas usinas de açúcar e álcool cerca de 1.200.000 toneladas/ano de cinza do bagaço da cana-de-açúcar, porém esse coproduto possui uma utilização incerta para a indústria sulcroalcooleira [15]. A CBC se mostra economicamente mais viável comparado a outros adsorventes, como o carvão ativado o qual possui alto custo inicial, além da necessidade de um dispendioso sistema de regeneração [16].

Na literatura, entre os estudos observados com o uso da cinza do bagaço da cana-de-açúcar destacam-se a adsorção de acrilonitrila em solução aquosa, bastante usada na produção de acrílico, resina e borrachas [17], bem como a CBC foi usada para a remoção de indol (composto orgânico aromático heterocíclico) [18], mercúrio [19], chumbo, cádmio [20], flúor [21] e ácido benzoico diminuindo concentrações consideradas tóxicas [22].

O presente trabalho tem como objetivo estudar o desempenho, através da análise da isoterma de adsorção, da cinza do bagaço da cana-de-açúcar, como bioadsorvente, avaliando a sua eficiência na remoção de metais Cu^{2+} e Cr^{3+} em suas respectivas soluções sintéticas, as quais simulam as concentrações presentes na água produzida na indústria de petróleo. Efluente considerado tóxico, de difícil tratamento, sendo o maior fluxo de águas residuais no processo de exploração e produção de petróleo [23].

MATERIAIS E MÉTODOS

A amostra de cinza do bagaço da cana-de-açúcar, cedida

pela Usina Estivas do Grupo Louis Dreyfus, Goianinha, RN, sem nenhum tratamento prévio, foi seca em estufa a 100 °C por 24 h, seguida de lavagem com ácido clorídrico (HCl 2%), sob agitação constante no período de 4 h para retirada de impurezas. O material resultante da lavagem ácida foi lavado com água industrial para neutralização do pH (~7,0), seco a 100 °C por 4 h e peneirado para determinação granulométrica para que a cinza fosse caracterizada sob iguais condições físicas. Os procedimentos subsequentes foram realizados com granulometria entre 0,075 mm e 0,106 mm. A CBC foi então calcinada em forno tubular a 700 °C por 120 min, com taxa de aquecimento 5 °C.min⁻¹ evazão de N₂ 300 mL.min⁻¹.

Caracterização do adsorvente: a estrutura cristalina do adsorvente foi caracterizada por difração de raios X (XRD-7000, Shimadzu, fonte de radiação $\text{Cu}\alpha$, faixa angular de 10° a 80°). A composição química analisada por fluorescência de raios X (Shimadzu, EDX-720), com varredura semi-quantitativa de sódio a escândio e de titânio a urânio; as amostras foram postas em filme de polipropileno para melhor penetração do feixe. A área de superfície específica foi determinada a partir de dados de isotermas de adsorção-desorção em um analisador (Nova 2000, Quantachrome) na temperatura do N₂ líquido. A análise morfológica foi realizada por meio de microscopia eletrônica de varredura (Shimadzu SSX-550 Superscan). As amostras foram depositadas em uma fita de carbono e metalizadas com ouro para obter condutividade elétrica suficiente evitando acúmulo de elétrons na superfície, garantindo melhor qualidade das imagens.

Ensaio de adsorção: os ensaios de adsorção foram realizados em erlenmeyers de 250 mL contendo 20 mL das soluções de nitrato precursoras dos íons de cobre e crômio [(CuNO₃)₂.3H₂O]-(Alfa Aesar) e (CrNO₃)₃.9H₂O]-Sigma-Aldrich], respectivamente, nas concentrações de 10, 20, 40, 60, 80 e 100 mg.L⁻¹, com aproximadamente 500 mg do bioadsorvente (CBC). O sistema ficou à temperatura ambiente (~28 °C) em uma incubadora de bancada (Tecnal/TE-420) com agitação orbital por 4 h. O bioadsorvente foiseparado da solução por filtração a vácuo e o filtrado resultante analisado por espectroscopia de absorção atômica Shimadzu AA-6300, utilizando acetileno como comburente a 2300 °C e velocidade de queima a 266 cm/s, usando lâmpadas de catodo oco ($\lambda = 324,75$ nm para o Cu; $\lambda = 357,87$ nm para o Cr). Após análise em absorção atômica de chama, foram realizados cálculos para determinar a capacidade de adsorção e a eficiência do bioadsorvente frente aos íons metálicos, respectivamente, de acordo com as equações A e B:

$$Q_{\text{eq}} = \frac{(C_i - C_{\text{eq}})}{M} \times V \quad (\text{A})$$

$$\text{Ef}(\%) = \frac{C_i - C_{\text{eq}}}{C_i} \times 100 \quad (\text{B})$$

nas quais Q_{eq} é a capacidade de adsorção, C_i e C_{eq} as

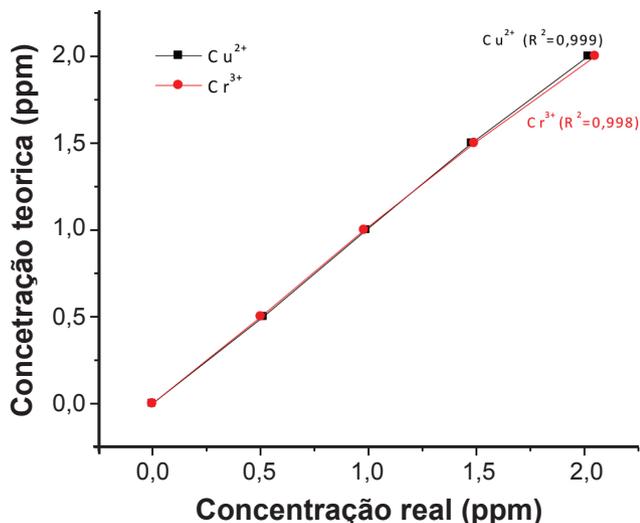


Figura 1: Curva de Calibração para Cu^{2+} e Cr^{3+} .
[Figure 1: Calibration curve for Cu^{2+} and Cr^{3+} .]

concentrações iniciais e finais (de equilíbrio) da solução, V o volume da solução e M a massa do bioadsorvente, e E_f a sua eficiência de remoção desses íons na solução.

Análise de Cu^{2+} e Cr^{3+} : para a determinação da concentração de Cu^{2+} e Cr^{3+} presentes nas soluções que entraram em contato com o bioadsorvente, foi preparada uma curva de calibração no espectrofotômetro de absorção atômica com concentrações de 0,5 mg/L a 2,0 mg/L a partir de um padrão a 1000 mg/L de cada metal, tendo como branco a água deionizada. A Fig. 1 mostra o perfil das curvas de calibração para ambos os metais. Após a calibração do equipamento, foram analisadas as soluções dos adsorbatos Cu^{2+} e Cr^{3+} .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do bioadsorvente: de acordo com o difratograma de raios X (Fig. 2), o tratamento térmico da cinza do bagaço-da-cana a 700 °C promoveu a formação de sílica com estrutura cristalina hexagonal (01-083-0539 -Software X'Pert HighScore Plus. V). A cinza também apresentou estrutura amorfa devido a um discreto desvio na linha de base, que confere maior reatividade em comparação com materiais cristalinos [24]. O difratograma, além da

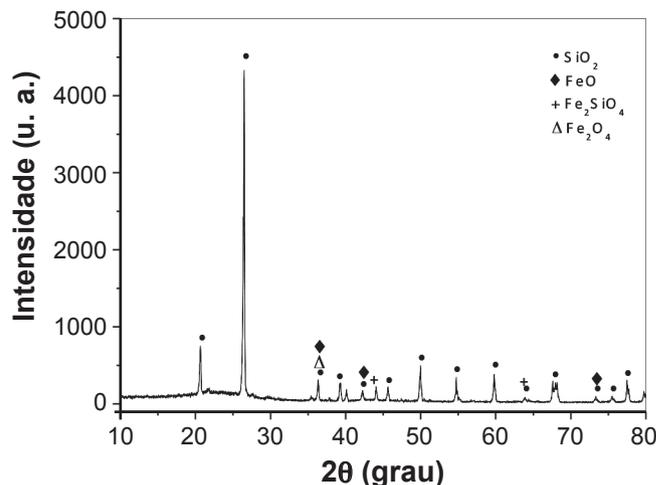


Figura 2: Difratograma de raios X da CBC.
[Figure 2: X-ray diffraction pattern of CBC.]

Tabela I - Composição química da CBC.
[Table I - Chemical composition of the CBC.]

Composição química	SiO_2	Fe_2O_3	K_2O	CaO	Outros
CBC	84,0	7,0	3,7	3,1	1,7

sílica, mostra silicato de ferro (Fe_2SiO_4), óxido de ferro e magnetita [24].

A CBC apresentou em sua composição química 84,0% de SiO_2 . No resultado da análise química da Tabela I também foram identificados os óxidos K_2O , MgO , P_2O_5 e CaO , que representam cerca de 13,8% da composição química; outros óxidos e contaminantes somam 1,7% da cinza. A presença de óxidos de ferro, cálcio e principalmente óxidos de fósforo e de potássio, provavelmente deve-se a traços de fertilizantes utilizados no cultivo da cana-de-açúcar, materiais inorgânicos que após a queima aumentam o rendimento das cinzas. Fatores naturais tais como clima, solo e água também são funções da variação da composição química do CBC [25].

O resultado de área de superfície específica do bioadsorvente foi 252,9 m^2/g , valor considerado relativamente elevado quando comparado a outros estudos da CBC sem nenhum tratamento (168,8 m^2/g) [26], e diâmetro

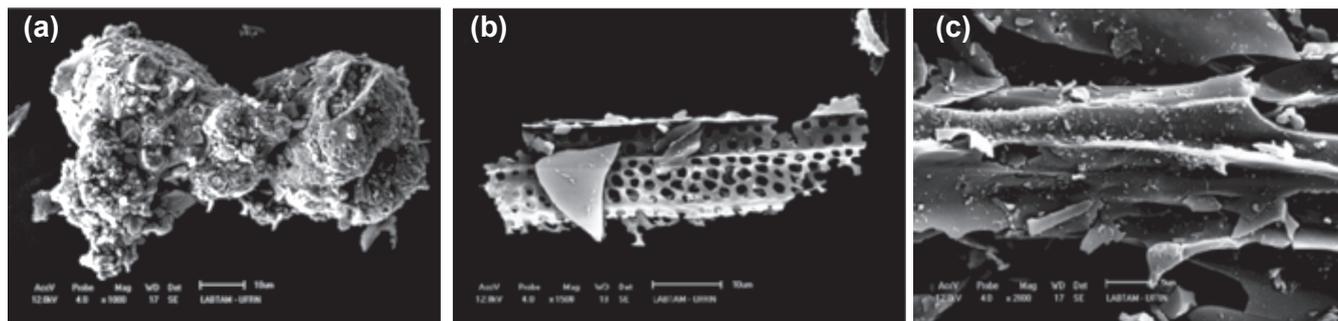


Figura 3: Micrografias da CBC com (a) aumento de 1000x; (b) 1500x e (c) 2000x.
[Figure 3: SEM Micrographs of CBC with (a) an increase of 1000x; (b) 1500x and (c) 2000x.]

de poro 44,7 Å, o qual se encontra na faixa intermediária característica de materiais mesoporos (20 a 500 Å). A alta área específica é um fator importante para adsorção, no entanto, não é critério exclusivo para que o material seja considerado um bom adsorvente, pois o mesmo necessita de sítios que sejam ativos para o seu desempenho com relação ao adsorbato [27].

A forma da CBC apresentou aspecto rugoso e maciço, com sinais de ruptura das fibras devido ao tratamento ácido, proporcionando a presença de poros mais definidos e regulares (Fig. 3), possivelmente oriundos do processo de extração de minerais inorgânicos e compostos orgânicos solúveis por meio do tratamento ácido (HCl). Além disso, a CBC possui elevada porosidade, assim como foi observado, esta característica está associada à liberação da matéria orgânica durante o processo de queima do bagaço para geração de energia na indústria sucroalcooleira [25].

Isotermas de adsorção: os modelos de isotermas de adsorção são fundamentais para verificar a eficiência dos adsorventes em relação a sua capacidade de adsorção, através das interações com o adsorbato e assim poder determinar a melhor aplicação do adsorvente. As isotermas foram obtidas pela relação entre a quantidade de metal adsorvida (C_s , mg/g) e a concentração no equilíbrio (C_e , mg/L). O perfil das isotermas também fornece dados sobre a afinidade entre o adsorvente e o adsorbato e o provável mecanismo de adsorção. Diversos modelos têm sido propostos para descrever os processos de adsorção, dentre os quais os modelos de Langmuir e Freundlich [28]. As Figs. 4 e 5 mostram os resultados experimentais e modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich para a adsorção de cobre e o cromo utilizando o CBC como adsorvente, respectivamente.

Na isoterma de Langmuir se assume que o processo de adsorção ocorre em uma monocamada da substância sobre a superfície das partículas sólidas no exterior do adsorvente, contendo um número finito de sítios idênticos. O modelo assume energias uniformes de adsorção, sem a migração

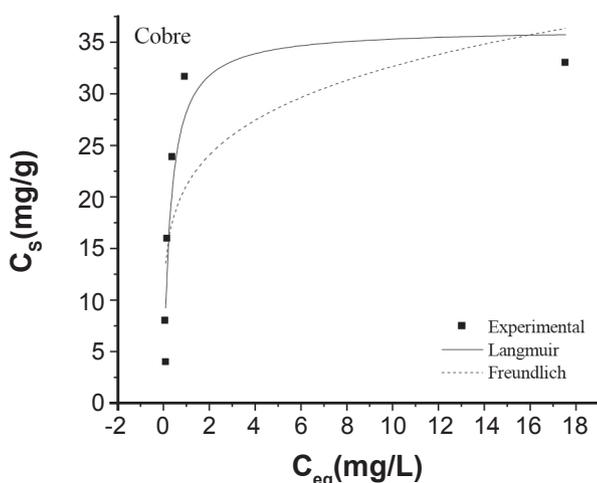


Figura 4: Isoterma de adsorção para o cobre.
[Figure 4: Adsorption isotherm for copper.]

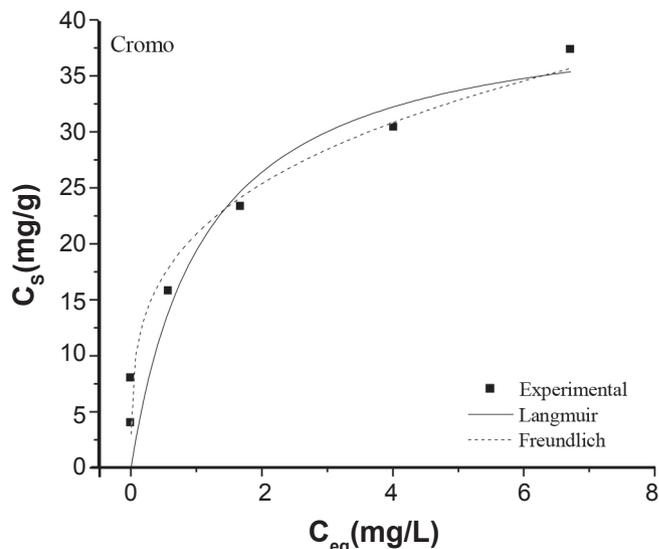


Figura 5: Isoterma de adsorção para o cromo.
[Figure 5: Adsorption isotherm for chromium.]

do adsorbato no plano da superfície do adsorvente [29]. A expressão que representa o modelo de Langmuir é dada pela equação C:

$$C_s = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (C)$$

na qual C_s é a quantidade adsorvida do metal no equilíbrio (mg/g), C_e a concentração do metal no equilíbrio (mg/L), K_L a constante de adsorção de Langmuir (L/mg), relacionada com a energia de adsorção e q_m a capacidade máxima de adsorção (mg/g). A isoterma de Freundlich admite que o processo adsorptivo ocorre em uma superfície heterogênea, representada pela equação D:

$$C_s = K_F C_e^{(1/n)} \quad (D)$$

C_s e C_e possuem os mesmos significados do modelo de Langmuir, K_F (L/g) é a constante de Freundlich, relacionada à capacidade de adsorção e n é o fator de heterogeneidade. O modelo de Freundlich relata o processo de adsorção em superfícies heterogêneas, considerando que os sítios de adsorção têm energias de adsorção diferentes, variando em função da cobertura da superfície [30]. Quando as energias de adsorção são equivalentes em todos os sítios, a adsorção é considerada linear e o valor do expoente $1/n$ é igual a 1 [31]; quanto menor for o valor do expoente, mais forte será a interação do adsorvente com o adsorbato [32]. Os valores de $1/n$ são menores que 1, indicando adsorção favorável [33], e a sorção por sítios heterogêneos de alta energia sendo ocupados em primeiro lugar, seguidos por sorção em locais de menor energia [34]. Os processos de adsorção apresentaram > 1 ($n_{Cu} = 5,26$; $n_{Cr} = 3,56$), que sugerem heterogeneidade relacionada aos sítios de adsorção do adsorvente. Quanto maior o valor de n obtido, mais heterogêneo é o processo de adsorção [35], e mais forte será a interação entre o adsorbato e adsorvente [36]. Os resultados de isoterma de adsorção e

Tabela II - Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich.
 [Table II - Parameters of the isotherms of Langmuir and Freundlich.]

Cu			Cr		
Modelo	R ²	Equação	Modelo	R ²	Equação
Langmuir	0,863	$C_s = \frac{126,39C_e}{1+3,48C_e}$ $K_L = 3,48; q_m = 36,32$ $\text{mg/g; } R_L = 0,0078$	Langmuir	0,934	$C_s = \frac{36,35C_e}{1+0,88C_e}$ $(K_L = 0,88; q_m = 41,31 \text{ mg/g;}$ $R_L = 0,027)$
Freundlich	0,450	$C_s = 21,08 C_e^{(0,19)}$ $(n = 5,26; K_F = 21,08)$	Freundlich	0,950	$C_s = 20,87 C_e^{(0,28)}$ $(n = 3,56; K_F = 20,87)$

Tabela III - Eficiência do bioadsorvente (CBC), frente aos íons metálicos (Cr³⁺ e Cu²⁺).
 [Table III - Efficiency bioadsorbent (CBC), compared to metal ions (Cr³⁺ and Cu²⁺).]

Cromo			Cobre		
C ₀ (mgL ⁻¹)	C _f (mgL ⁻¹)	E _f (%)	C ₀ (mgL ⁻¹)	C _f (mgL ⁻¹)	E _f (%)
10	0,0030	99,97	10	0,1215	98,78
20	0,0000	100	20	0,0974	99,51
40	0,5794	98,55	40	0,1848	99,53
60	1,6820	97,19	60	0,4024	99,32
80	4,018	94,97	80	0,9499	98,81
100	6,716	93,28	100	17,44	82,44

os parâmetros obtidos (Tabela II) mostram que os modelos de Langmuir e Freundlich apresentam valores próximos daqueles encontrados nas isotermas experimentais, porém, para o cobre, a isoterma de Langmuir é o modelo mais apropriado, pois foi a que melhor se adequou aos dados experimentais e apresentou maior fator de correlação (R² = 0,863). Para o cromo, o modelo de Freundlich apresentou menor variação com melhor ajuste a isoterma experimental e maior fator de correlação [37].

No processo de adsorção há um envolvimento de várias forças atrativas (fisissorção) como interação iônica, forças de van der Waals e ligações covalentes (quimissorção) [38]. Na quimissorção, após a superfície estar coberta por uma monocamada de moléculas adsorvidas, ela torna-se saturada, assim como é mostrado no perfil da isoterma do Cu, em que se observam as mesmas quantidades adsorvidas (31,2 mg/g) para diferentes concentrações de equilíbrio (C_e). Pode-se dizer que o mecanismo envolvido é de natureza físico-química ou química [39]. As isotermas de Langmuir possuem valor de parâmetro de equilíbrio, (R_L), entre 0 e 1, mostrando que a adsorção dos íons nas soluções (adsorbato) é favorável ou extremamente favorável pela CBC (bioadsorvente), uma vez que grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto [40].

A Tabela III mostra a eficiência (E_f%) de remoção do bioadsorvente (CBC) em relação aos íons metálicos adsorvidos.

O cálculo da eficiência confirma o comportamento do gráfico, em que as curvas das isotermas possuem certa proximidade, e melhor desempenho da CBC na adsorção do cromo, uma vez que este possui eficiência média (E_{fM}%) = 97,28%, ligeiramente maior quando comparado ao cobre, E_{fM} = 96,4%. Este resultado pode estar associado à diferença de tamanho entre estes elementos, o Cr³⁺ possui raio iônico (0,61Å), menor do que o Cu²⁺ (0,73Å), fazendo que ocorra uma melhor acomodação dos íons cromo nos poros do CBC, promovendo uma maior eficiência de adsorção do bioadsorvente com o metal.

Na literatura foi apresentado o uso do bagaço da cana como bioadsorvente na adsorção de metais pesados, mostrando resultados significativos, porém com um pré-tratamento mais complexo, além do bagaço da cana ser utilizado em conjunto com a casca do maracujá [41], enquanto neste trabalho, o objetivo foi alcançado de forma mais simples e sem uma ação conjunta para atingir a sua boa eficiência. Alguns autores trataram a cinza do bagaço da cana utilizando uma mistura de ácidos (HF e HNO₃, concentração próxima de 2M para cada ácido), objetivando a retirada de silicatos, mas deixando o tratamento com maior custo, e conferindo uma eficiência de adsorção de 91% [42], enquanto o tratamento aqui apresentado, com apenas uma solução ácida de baixa concentração (HCl 0,25 M), tornou o processo de menor custo, e maior eficiência quando comparado com outros trabalhos da literatura. Outro estudo exibe uma remoção inferior a 80% de arsênio usando como bioadsorvente o

bagaço da cana de açúcar, impregnado quimicamente com $ZnCl_2$ [43] e, mais uma vez, o presente trabalho mostrou uma maior eficiência na adsorção de metal, sem a necessidade de um tratamento químico prévio complexo.

O estudo aqui realizado apresentou um processo de adsorção usando um adsorvente abundante, natural de origem renovável e de baixo custo, para fins de adsorção de alta eficiência para os íons estudados.

CONCLUSÃO

A CBC apresentou-se de maneira eficaz como bioadsorvente para ambas as soluções sintéticas, contendo os íons Cu^{2+} e Cr^{3+} , presentes também na água produzida em poços petrolíferos e demais efluentes industriais. O bioadsorvente obteve capacidade de adsorção e eficiências significativas para os metais estudados, porém os modelos de isoterma aplicados (Langmuir e Freundlich) mostraram que para o perfil de adsorção do cobre se adequou ao modelo de Langmuir; e para o cromo o modelo que apresentou menor variação comparada à isoterma experimental foi o de Freundlich. As isotermas de adsorção apresentaram perfil convexo, com parâmetros que indicam adsorção favorável para os íons analisados. O bioadsorvente estudado pode ser aplicado em diversos efluentes líquidos, como a água produzida em poços petrolíferos, melhorando a sua qualidade, para o seu descarte ou reuso, com maior custo benefício para a indústria, além de diminuir significativamente os riscos aos seres humanos e meio ambientes.

REFERÊNCIAS

- [1] V.K. Gupta, C.K. Jainb, I. Alib, M. Sharmaa, V.K. Sainia, *Water Res.* **37** (2003) 4044.
- [2] V.K. Gupta, M. Gupta, A. Sharma, *Water Res.* **35**, 5 (2000) 1134.
- [3] S.A. Moreira, F.W. Souza, A.G. Oliveira, *Quím. Nova* **32**, 7 (2009) 1722.
- [4] T.M. Tavares, F.M. Carvalho, *Química Nova* **15**, 2 (1992) 153.
- [5] V.K. Gupta, I. Ali, *Separation Purification Technol.* **18** (1999) 140.
- [6] V.K. Gupta, S. Sharma, I.S. Yadav, D. Mohan, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **71** (1998) 186.
- [7] MMA - Ministério do Meio Ambiente, disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res07/res39307.pdf>, acesso em 11/01/2014.
- [8] W.S. Wan Ngah, M.A.K.M. Hanafiah, *Bioresource Technol.* **99**(2007) 3948.
- [9] A. Bhatnagar, M. Sillanpää, *Chem. Eng. J.* **157** (2010) 296.
- [10] L.B. Khalil, *Adsorp. Sci. Technol.* **13** (1996) 325.
- [11] M.P. Elizalde-González, J. Mattusch, R. Wennrich, *Bioresour. Technol.* **99** (2008) 5139.
- [12] B.S. Girgis, L.B. Khalil, T.A.M. Tawfik, *J. Chem. Technol. Biotech-nol.* **61** (1994) 92.
- [13] C. Namasivayam, D. Sangeetha, *J. Hazard. Mater* **135** (2006) 452.
- [14] V.K. Gupta, S. Sharma, *Ind. Eng. Chem. Res.* **42** (2003) 6624.
- [15] K.C.P. de Faria, R.F. Gurgel, J.N.F. Holanda, *Rev. Mater.* **17**, 3 (2012) 1060.
- [16] K. Lin, J. Pan, Y. Chen, R. Cheng, X. Xu, *J. Hazard. Mater.* **161** (2008) 240.
- [17] A. Kumar, B. Prasad, I.M. Mishra, *J. Water Process Eng.* **2** (2014) 133.
- [18] A.D. Hiwarkar, V.C. Srivastava, I.D. Mall, *Environ. Progr. Sustainable Energy* **34** (2015) 503.
- [19] Y. Zhang, W. Duan, Z. Liu, Y. Cao, *Fuel* **128** (2014) 280.
- [20] B. Shah, C. Mistry, A. Shah, *Environ. Sci.Pollut. Res.* **20** (2013) 2209.
- [21] N. Gupta, V. Gupta, A.P. Singh, R.P. Singh, *Bonfring Int. J. Ind. Eng.Manag. Sci.* **4** (2014) 75.
- [22] S. Suresh, *J. Inst. Eng. India Ser. A.* **93**, 3 (2012) 161.
- [23] I. Toril, *Chemospher* **39**, 15 (1999) 2606.
- [24] A.M. Zardo, E.M. Bezerra, L.S. Martello, H.S. Junior, "Utilização da cinza de bagaço cana-de-açúcar como filler em compostos de fibrocimento", in *Conf. Lat.-Am. Constr. Sustent., 1 e Encontro Nac.Tecnol. Ambiente Construído*, 10, S. Paulo, SP (2004), Anais, Porto Alegre: Antac **1** (2004) 1-13. ISBN: 85-89478-08-4.
- [25] G.C. Cordeiro, R.D.T. Filho, E.M.R. Fairbairn, *Quim. Nova* **32**, 1 (2009) 86.
- [26] V.C. Srivastava, I.D. Mall, I.M. Mishra, *Chem. Eng. J.* **117**, 1 (2006) 91.
- [27] R.M. Braga, "Uso de argilominerais e diatomita como adsorvente de fenóis em águas produzidas na indústria de petróleo", Diss. Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, Natal, RN (2008).
- [28] A. Debrassi, M.C.T. Largura, C.A. Rodrigues, *Quim. Nova* **34**, 5 (2011) 770.
- [29] G.L. Dotto, M.L.G. Vieira, J.O. Gonçalves, L.A.A. Pinto, *Quim. Nova* **34**, 7 (2011) 1199.
- [30] A.O. Dada, A.P. Olalekan, A.M. Olatunya, O. Dada, *J. Appl. Chem.* **3**, 1 (2012) 45.
- [31] G.M. Walker, L.R. Weatherley, *Chem. Eng. J.* **83**, 3 (2001) 206.
- [32] Z. Bekçi, C. Özveri, Y. Seki, K. Yurdakoç, *J. Hazard. Mater.* **154**, 1-3 (2008) 261.
- [33] J. Febrianto, A.N. Kosasih, J. Sunarso, Y. Ju, N. Indraswati, S. Ismadji, *J. Hazard. Mater. Taiwan* **162** (2009) 645.
- [34] L.M. Peruchi, A.H. Fostier, S. Rath, *Chemosphere* **119**, (2015) 317.
- [35] A.A.D. Maia, L.C. Morais, V.O. Coutinho, C.M. Santos, "Uso de casca de laranja na sorção de tolueno", in: *X Cong. Nac. Meio Amb., Poços de Caldas, MG* (2014).
- [36] J.P.S. Valente, D.F. Bozano, C. Costa Jr., A.O. Florentino, *Ecl.Quim.* **27** (2002) 121.
- [37] M. Ghiaci, A. Abbaspur, R. Kia, F. Seyedeyn-Azad, *Separ.Purif. Technol.* **40**, 3 (2004) 229.
- [38] R.M. Dallago, A. Smaniotto, L.C.A. de Oliveira, *Quim.*

Nova **28**, 3 (2005) 437.

[39] R.C. Santiago, “Rejeito de xisto como adsorvente para remoção de fenol em águas produzidas na indústria de petróleo”. Diss. Mestrado, Curso de Engenharia de Petróleo, Departamento de Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN (2009) 93 f.

[40] M.H.T. Pinheiro, V.P. Lemos, K. das G.F. Dantas, *Quim.*

Nova **36**, 2 (2013) 278.

[41] H. Chao, C. Chang, A. Nivea. *J. Ind. Eng. Chem.* **20**, 5 (2013) 3414.

[42] M.D. Irfan Hatim, M.A. Umi Fazara, *Kukum Eng. Res. Seminar* (2006) 79-86.

[43] D. Kalderis, D. Koutoulakis, P. Paraskeva, E. Diamadopoulos, E. Otal, J.O. del Valle, C. Fernandez-Pereira, *Chem. Eng. J.* **144** (2008) 50.

(*Rec. 10/06/2015, Ac. 23/07/2015*)